UNTERSUCHUNGEN ZUR BERECHNUNG ELEKTRONISCHER ENDZUSTÄNDE AN LINEAREN KETTEN MIT HILFE DER TRANSFERMATRIX

von

Michael Gies

aus

Oberhausen

Diss
Erlangen

1086m210

UNTERSUCHUNGEN ZUR BERECHNUNG ELEKTRONISCHER ENDZUSTÄNDE AN LINEAREN KETTEN MIT HILFE DER TRANSFERMATRIX

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Michael Gies

aus

Oberhausen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung :	24. Februar 1986
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. Dr. math. h.c. J. Ladik
Zweitberichterstatter:	Privatdozent Dr. habil. M. Seel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1982 bis Januar 1986 am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Ladik für die Möglichkeit, diese Arbeit zu schreiben, sowie für seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und sein Interesse am Fortgang der Arbeit. Das großzügige und fruchtbare Klima an seinem Institut ermöglichte ein weitgehend freies Arbeiten und gleichzeitig eine stetige Erweiterung der eigenen Kenntnisse durch ständige Konfrontation mit neuen Ideen und Anregungen.

Weiter danke ich Herrn Dr. habil. M. Seel für vielfältige Hilfen am Computer sowie für seine Vergleichsrechnungen mit der Green-Matrix.

Allen Mitgliedern des Instituts danke ich für freundschaftliche Zusammenarbeit und zahllose klärende Diskussionen; besonders möchte ich hier die Herren Dr. W. Förner, Dr. C.M. Liegener, Prof. Dr. P. Otto und Dr. J. Pipek nennen.

Last not least danke ich meiner Frau Ursula, die mir einen Großteil der Schreibarbeiten abgenommen hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0007

E I N L E I T U N G

Die quantenmechanische Behandlung periodischer Systeme ist bereits weit fortgeschritten. Der ab-initio-SCF-LCAO-CO- Formalismus von Del Re, Ladik und Biczó [1] kann für eindimensionale Systeme routinemäßig angewendet werden; seine dreidimensionale Erweiterung wurde von J. Ladik formuliert [2], auch hierzu existieren bereits Programme (vgl. auch [3]).

Die Eigenschaften realistischer Systeme werden aber auch durch Aperiodizitäten bestimmt, etwa Störstellen und Oberflächen in Kristallen oder Kettenenden und unterschiedliche Sequenzen bei biologisch wichtigen Kettenmolekülen. Die Beschreibung solcher Aperiodizitäten ist noch in Entwicklung begriffen. Einen Überblick geben die Lehrbücher von Hori [4], Ziman [5] und Ladik [6], sowie die Übersichtsartikel von Elliot et al. [7] und Pantelides [8].

Theoretische Behandlungen von Oberflächenzuständen finden sich in Ref. [9 - 12] und (für eindimensionale Kristalle) [13]. Verschiedene Autoren berechnen semiempirisch oder mit MO-Ansätzen diverse Oberflächen [14 - 16], Chemisorption [17,18] und gestörte Polymere [19,20]. Ferner liegen Berechnungen zu aperiodischen Polymeren [21 - 23] und ab-initio-Cluster-Rechnungen zur Chemisorption an Silizium [24] vor.

Die wohl verbreitetste Methode zur Behandlung lokaler Störungen und Aperiodizitäten geht auf Koster und Slater [25] zurück und bedient sich der Green'schen Funktion bzw. ihrer Matrixdarstellung [26,27]. Ergebnisse in Hückel- (tight-binding-) Näherung findet man in Ref. [28 - 39]. SCF-Rechnungen zur Fehlstelle in Silizium sind in Ref. [40 - 42] angegeben. Ref. [43 - 45] behandeln Chemisorption, [46] ungeordnete Legierungen.

Auf ab-initio-Niveau existieren Rechnungen von Seel und anderen an der Aluminium-Oberfläche sowie vor allem an eindimensionalen Modellsystemen [47 - 51].

Eine in der Literatur konkurrierende Methode zur Berechnung von Oberflächen- oder Endzuständen ist die Transfermatrix- oder Direkte Rekursionsmethode. Sie verzichtet auf die Berechnung der Green-Matrix und geht stattdessen direkt von der Matrixdarstellung des zu lösenden Eigenwertproblems aus. Dazu werden zwei Grundgedanken entwickelt:

1. Das (block-) tridiagonale lineare Gleichungssystem (LGS) wird (block-) zeilenweise aufgelöst und zerfällt damit in eine Kette von Rekursionsbeziehungen
2. Die Rekursionsformeln werden als Matrixgleichungen formuliert, die Rekursions- oder Transfermatrix wird diagonalisiert, und die Informationen dieser Eigenanalysis werden ausgenutzt.

In der Grundidee scheint dieses Verfahren auf die "Kettenmatrix" - Form der Vierpolgleichungen in der Elektrotechnik zurückzugehen. Brillouin [52] benutzt bereits 1946 die Eigenwerte der Kettenmatrix, um die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle längs einer Vierpolkette zu beschreiben (ohne allerdings den Begriff der Transfermatrix einzuführen). Matsuda et al. [53] verwenden den Transfermatrix-Formalismus zur Berechnung mechanischer Normalschwingungen einer endlichen Kette; sie führen eine Transfermatrix für (2n+1)-diagonale Gleichungssysteme ein.

Ebenfalls zur Behandlung mechanischer Schwingungen verwenden McIntosh et al. die Transfermatrix [54 - 56] ; sie führen auch die "indirekte" Rekursionsmethode ein, bei welcher die Transfermatrix zur Berechnung der Green-Matrix benutzt wird.

Zur Berechnung elektronischer Zustände in 1-dim. Kristallen wird die Transfermatrix bereits 1957 von Schmidt [57] verwendet, der allerdings nicht ihre Spektralzerlegung ausnutzt.

Der Formalismus wird später von Biczó für Oberflächen- bzw. Endzustände (prinzipiell endlicher) Ketten formuliert und in verschiedene Richtungen theoretisch weiterentwickelt [58 - 75]. Er vergleicht ihn mit der Green-Matrix-Methode und postuliert, daß die Transfermatrix der Green-Matrix für praktische Rechnungen aufgrund ihrer einfacheren mathematischen Struktur überlegen sei. Er entwickelte ferner einen Formalismus, der die Invertierung der Fockmatrix-Nebendiagonalblöcke $\underline{\underline{B}}_i$ durch eine simultane Diagonalisierung zweier Matrizen ersetzt und somit auch für singuläres $\underline{\underline{B}}_i$ anwendbar ist. Des weiteren postulierte er aufgrund singulärer Energiepunkte, an denen die Transfermatrix nicht diagonalisierbar ist, die Existenz "intermediärer" elektronischer Zustände, welche sich für endliche Ketten aus der Jordan-Form der Transfermatrix ergeben. Solche Zustände erscheinen insbesondere an den Bandkanten, worauf bereits 1972 Cottey [76] aufgrund einer expliziten Lösung der Schrödinger-Gleichung hinwies. Ob diese Zustände physikalische Relevanz besitzen, ist unbekannt.

Lee und Joannopulos [77 - 79] beschreiben ebenfalls den direkten und den indirekten Rekursionsformalismus für Oberflächenzustände und geben Rechenergebnisse für einfache Modellsysteme an. Sie entwerfen auch eine andere Methode, um singuläre Nebendiagonalblöcke der Gleichungsmatrix zu behandeln. Einen analogen Rekurionsformalismus, der allerdings die Transfermatrix vermeidet, beschreibt Fromm [80]. Da Gama [81] wendet die Transfermatrix auf die durch Akzeptor-Donor-Wechselwirkung entstehende Störung im Innern einer linearen Kette an. Koiller und Brandi [82] beschreiben analytisch lokalisierte Zustände in Polymeren (in Hückel-Näherung) mit Hilfe der indirekten Rekursion, Mele und Joannopulos [83] rechnen - ebenfalls in Hückel-Näherung - die GaAs-Oberfläche. McRae [84, 85] und Jepsen [86] benutzen eine anders als hier definierte Transfermatrix zur Behandlung von Elektronenbeugung.

Insgesamt liegen zur Transfermatrix weitaus mehr theoretische Erörterungen als praktische Rechnungen vor. Insbesondere wird die Behauptung, sie sei der Green-Matrix überlegen, mit Ausnahme des einen konkreten Vergleichs in [77] in erster Linie aufgrund mathematischer Überlegungen erhärtet.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher untersucht werden, wie leistungsfähig die Transfermatrix-Methode (direkte Rekursion) konkret für ab-initio-SCF-Rechnungen im Vergleich zur Green-Matrix-Methode ist. Als Modellsystem wurde dabei das Ende einer halb-unendlichen linearen Kette gewählt.

Im ersten Teil der Arbeit wird der Formalismus vorgestellt, der dem entwickelten Programm zugrundegelegt wurde. Die Definition der Transfermatrix wurde dabei wie bei Biczó [58] gewählt, die Randbedingungen dagegen in Anlehnung an Lee und Joannopulos [77]. Der Formalismus wurde auf den Fall einer Überlappungsmatrix $\underline{\underline{S}} \neq \underline{\underline{1}}$ erweitert. Die vollständige numerische Behandlung auch des kontinuierlichen Spektrums einer halb-unendlichen Kette mit der direkten Rekursion geschieht hier meines Wissens zum ersten Mal, hierzu war insbesondere die Ableitung der Normierungskonstanten für die delokalisierten Zustände erforderlich. (Biczó gibt eine Normierungskonstante an, die nur für endliche Ketten und orthonormale Basis, also $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}$, Gültigkeit hat. Lee und Joannopulos behandeln das Kontinuum mit der Green'schen Matrix).

Der zweite Hauptabschnitt gibt eine theoretische Analyse der Probleme und Erfahrungen, die bei der praktischen Anwendung des Programms gemacht wurden. Ein Teil der auftretenden Schwierigkeiten konnte behoben werden, andere liegen in der Natur der Methode und schränken daher deren Brauchbarkeit ein (insbesondere die Fehlerfortpflanzung).

Im dritten Teil der Arbeit werden schließlich Rechenergebnisse für ein Hückel-Modell und fünf auf ab-initio-Rechnungen beruhende Modelle von Kettenenden vorgestellt. Für zwei der ab-initio-Rechnungen wurden von M. Seel Parallelrechnungen mit seinem Green-Matrix-Programm durchgeführt, um die erforderlichen Rechenzeiten zu vergleichen.

A. Formalismus

1. Beschreibung des Modells

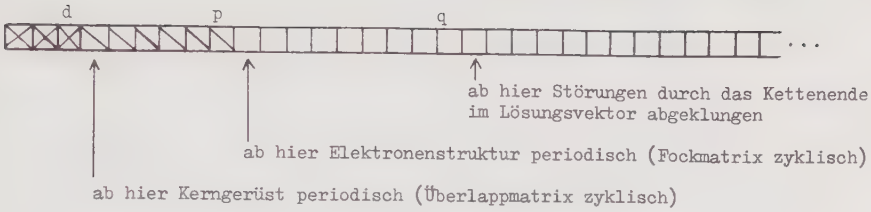
Wir wollen als eindimensionales Modell einer Oberfläche das Ende einer sehr (im Grenzfall unendlich) langen linearen Kette aus gleichartigen Moleküleinheiten betrachten (eindimensionaler Kristall).

Die ersten p Zellen der Kette seien durch den Einfluß des Randes und eventueller "Adsorbate" gestört, alle anderen N - p Zellen sind translationssymmetrisch.

Jede Zelle enthält die gleiche Konfiguration von Atomen, mit Ausnahme der ersten d ($d \leq p$) Zellen, die eine andere Geometrie (Oberflächenrekonstruktion) oder auch andere Kerne (Adsorbate) enthalten können. Bei den übrigen p-d gestörten Zellen bezieht sich die Störung nur auf die Elektronenstruktur. Dieses System wird im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik prinzipiell durch seine Schrödingergleichung beschrieben. Im Rahmen der ab-initio-Quantenchemie werden nun folgende Näherungen eingeführt [37, 38] :

1. Born-Oppenheimer-Näherung: Elektronen- und Kernbewegung werden separiert, die Kerngeometrie als fest betrachtet.
2. Einteilchen-Näherung: Hartree-Fock-Gleichung anstelle der Schrödinger-Gleichung
3. LCAO-Näherung: Endlicher Satz von Basisfunktionen anstelle des gesamten Hilbertraumes
4. Erste-Nachbar-Wechselwirkungs-Näherung: Nur die Wechselwirkung zwischen benachbarten Zellen der Kette wird berücksichtigt.

Die Zellen werden, vom Rand beginnend, mit dem Zellindex i ($i = 1,\ldots,N$, $N \to \infty$) durchnumeriert. In jeder Zelle i sei eine Basis von n AO's $\{ \chi_\nu^i , \nu = 1,\ldots,n \}$ gegeben. Ab der (d + 1) - ten Zelle sollen diese Basisfunktionen in jeder Zelle (bis auf die entsprechende Translation) gleich sein.



Im Rahmen der beschriebenen Näherungen wird dieses System durch seine Fockmatrix $\underset{\approx}{F}$ beschrieben, welche aus Blöcken der Dimension n x n besteht (dies spiegelt die Zerlegung des Systems in Zellen wieder) und selbst die Dimension Nn x Nn hat ($N \to \infty$). (Zur Bezeichnung: Sehr große, im Grenzfall unendliche Matrizen bzw. Vektoren werden mit Schlangen, endliche mit geraden Linien unterstrichen: $\underset{\approx}{A}$, $\underset{\sim}{c}$; $\underset{=}{A}$, $\underline{c}$).

Aufgrund der angenommenen Beschränkung auf Erste-Nachbar-Wechselwirkung sind nur die Diagonal- und ersten Nebendiagonalblöcke von Null verschieden, die Matrix ist also block-tridiagonal. Sie hat die Struktur

$$\underset{\approx}{F} = \begin{pmatrix} \underset{=}{A}_1 & \underset{=}{B}_1 & & & & \\ \underset{=}{B}_1^+ & \underset{=}{A}_2 & \underset{=}{B}_2 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & \underset{=}{B}_{p-1}^+ & \underset{=}{A}_p & \underset{=}{B}_p & \\ & & & \underset{=}{B}_p^+ & \underset{=}{A} & \underset{=}{B} \\ & & & & \underset{=}{B}^+ & \underset{=}{A} & \underset{=}{B} \\ & & & & & \underset{=}{B}^+ & \underset{=}{A} & \underset{=}{B} \\ & & & & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (1,1)$$

wobei

$$(\underset{=}{A}_i)_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu^i | \hat{F} | \chi_\nu^i \rangle \;, \quad (\underset{=}{B}_i)_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu^i | \hat{F} | \chi_\nu^{i+1} \rangle \quad (1,2)$$

die Diagonal- bzw. Nebendiagonalblöcke der Fockmatrix darstellen.

Ihre Matrixelemente beschreiben die Wechselwirkung innerhalb bzw. zwischen benachbarten Zellen der Kette.

Die Überlappungsmatrix $\underset{\approx}{S}$ dieses Systems hat die Struktur

$$\underset{\approx}{S} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{U}}_1 & \underline{\underline{V}}_1 & & & & \\ \underline{\underline{V}}_1^+ & \underline{\underline{U}}_2 & \underline{\underline{V}}_2 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & \underline{\underline{V}}_{d-1}^+ & \underline{\underline{U}}_d & \underline{\underline{V}}_d & & \\ & & \underline{\underline{V}}_d^+ & \underline{\underline{U}} & \underline{\underline{V}} & \\ \hline & & & \underline{\underline{V}}^+ & \underline{\underline{U}} & \underline{\underline{V}} \end{pmatrix} \qquad (1,3)$$

wobei

$$(\underline{\underline{U}}_i)_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu^i \,|\chi_\nu^i\rangle \quad , \quad (\underline{\underline{V}}_i)_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu^i \,|\chi_\nu^{i+1}\rangle \qquad (1,4)$$

Zur Vereinfachung sollen folgende Bezeichnungen eingeführt werden:

Eine Schlange über einer Matrix bedeutet stets die entsprechende charakteristische Matrix, im einzelnen also

$$\begin{aligned} \underset{\approx}{\tilde{F}}(\lambda) &:= \underset{\approx}{F} - \lambda \underset{\approx}{S} \\ \underline{\underline{\tilde{A}}}_i(\lambda) &:= \underline{\underline{A}}_i - \lambda \underline{\underline{U}}_i \\ \underline{\underline{\tilde{B}}}_i(\lambda) &:= \underline{\underline{B}}_i - \lambda \underline{\underline{V}}_i \end{aligned} \qquad (1,5)$$

(Im periodischen Bereich ist jeweils der Index i wegzulassen.)

Um die elektronische Struktur am Rande der Kette zu bestimmen, hat man also das Eigenwertproblem

$$\underset{\approx}{\tilde{F}}(\lambda)\ \underset{\sim}{c}(\lambda) = (\underset{\approx}{F} - \lambda \underset{\approx}{S})\ \underset{\sim}{c}(\lambda) = \underset{\sim}{0} \quad \text{oder explizit}$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{\tilde{A}}}_1 & \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 & & & & \\ \underline{\underline{\tilde{B}}}_1^+ & \underline{\underline{\tilde{A}}}_2 & \underline{\underline{\tilde{B}}}_2 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & \underline{\underline{\tilde{B}}}_{p-1}^+ & \underline{\underline{\tilde{A}}}_p & \underline{\underline{\tilde{B}}}_p & & \\ & & \underline{\underline{\tilde{B}}}_p^+ & \underline{\underline{\tilde{A}}} & \underline{\underline{\tilde{B}}} & \\ \hline & & & \underline{\underline{\tilde{B}}}^+ & \underline{\underline{\tilde{A}}} & \underline{\underline{\tilde{B}}} \\ & & & \underline{\underline{\tilde{B}}}^+ & \underline{\underline{\tilde{A}}} & \underline{\underline{\tilde{B}}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \\ \underline{c}_3 \\ \vdots \\ \underline{c}_p \\ \hline \underline{c}_{p+1} \\ \underline{c}_{p+2} \\ \underline{c}_{p+3} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \vdots \\ \underline{0} \\ \hline \underline{0} \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (1,6)$$

zu lösen.

Da es sich im Falle einer halbunendlichen Kette um ein unendliches Gleichungssystem zur Bestimmung unendlich-komponentiger Lösungsvektoren handelt, ist eine vollständige Lösung nicht möglich.

Nun sind wir aber nicht an den vollständigen Lösungsvektoren $\underset{\sim}{c}(\lambda) = (\underline{c}_1, \underline{c}_2, \underline{c}_3, \ldots)$ interessiert, sondern nur an deren ersten Komponenten $\underline{c}_1 \ldots \underline{c}_q$, nämlich gerade soweit, bis die durch den Rand induzierte Störung abgeklungen ist und die weitere Fortsetzung des Lösungsvektors nur noch das bekannte periodische Verhalten aufweist, welches für beiderseits unendliche Ketten oder solche mit periodischen Randbedingungen charakteristisch ist.

(Der Index q, der die Zahl der gestörten, also nicht periodischen Teilvektoren eines Lösungsvektors bezeichnet, wird i.a. größer sein als der Index p, der sich auf die Zahl der gestörten Matrixblöcke in der Hartree-Fock-Eigenwertgleichung bezieht.)

Die Transfermatrix-Methode ermöglicht es nun, vom Rande der Kette beginnend, eine beliebige endliche Zahl von Lösungsteilvektoren $\underline{c}_i(\lambda)$ der Dimension n rekursiv aus einem Start-Doppelvektor $(\underline{c}_1, \underline{c}_2)$ zu berechnen. Diesen Startvektor erhält man wiederum aus gewissen Randbedingungen, die gleichzeitig über die Lösbarkeit des Gleichungssystems in Abhängigkeit von λ, also über die erlaubten Energie-Eigenwerte der Fockmatrix Auskunft geben.

2. Transfermatrix und Randbedingungen

Die block-tridiagonale Strukur der Fockmatrix legt es nahe, das zu lösende Gleichungssystem in Blockzeilen aufzulösen. Lassen wir die erste Zeile einmal außer acht, so haben alle weiteren Zeilen die gleiche Form; die i-te Zeile lautet: (i = 2 ... p+1)

$$\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+}_{i-1}(\lambda)\,\underline{c}_{i-1}(\lambda) + \tilde{\underline{\underline{A}}}_{i}(\lambda)\,\underline{c}_{i}(\lambda) + \tilde{\underline{\underline{B}}}_{i}(\lambda)\,\underline{c}_{i+1}(\lambda) = \underline{0} \qquad (1,7)$$

bzw. im zyklischen Bereich der Fockmatrix (ab der p+2 - ten Zeile)

$$\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+}(\lambda)\,\underline{c}_{i-1} + \tilde{\underline{\underline{A}}}(\lambda)\,\underline{c}_{i} + \tilde{\underline{\underline{B}}}(\lambda)\,\underline{c}_{i+1} = \underline{0} \qquad (i = p+2\ldots\infty) \qquad (1,8)$$

Jede solche Blockzeile ermöglicht also die rekursive Berechnung eines weiteren Lösungsteilvektors $\underline{c}_{i+1}$ bei Kenntnis der beiden vorhergehenden $\underline{c}_{i-1}$ und $\underline{c}_{i}$: (die λ -Abhängigkeit wird nicht mehr explizit angegeben)

$$\underline{c}_{i+1} = -\tilde{\underline{\underline{B}}}_{i}^{-1}\left(\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+}_{i-1}\,\underline{c}_{i-1} + \tilde{\underline{\underline{A}}}_{i}\,\underline{c}_{i}\right) \qquad (i = 2 \ldots p+1) \qquad (1,9)$$

$$\underline{c}_{i+1} = -\tilde{\underline{\underline{B}}}^{-1}\left(\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+}\,\underline{c}_{i-1} + \tilde{\underline{\underline{A}}}\,\underline{c}_{i}\right) \qquad (i = p+2 \ldots\infty)$$

Somit kann unabhängig von der Größe der gesamten Fockmatrix im Prinzip der gesamte Lösungsvektor $\underset{\sim}{c}(\lambda) = (\underline{c}_1, \underline{c}_2, \underline{c}_3, \ldots)$ rekursiv berechnet werden, wobei jeweils nur Gleichungszeilen mit n Unbekannten zu lösen sind.

Diese Gleichungszeilen lassen sich durch Hinzufügen der Identität $\underline{c}_i = \underline{c}_i$ formal zu quadratischen Gleichungssystemen der Dimension 2n erweitern:

$$\begin{pmatrix}\underline{c}_i\\ \underline{c}_{i+1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\underline{\underline{0}} & \underline{\underline{1}}\\ -\tilde{\underline{\underline{B}}}_{i}^{-1}\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+}_{i-1} & -\tilde{\underline{\underline{B}}}_{i}^{-1}\tilde{\underline{\underline{A}}}_{i}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\underline{c}_{i-1}\\ \underline{c}_{i}\end{pmatrix} = \underline{\underline{T}}_{i}\begin{pmatrix}\underline{c}_{i-1}\\ \underline{c}_{i}\end{pmatrix} \qquad (i=1\ldots p+1)$$

$$\begin{pmatrix}\underline{c}_i\\ \underline{c}_{i+1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\underline{\underline{0}} & \underline{\underline{1}}\\ -\tilde{\underline{\underline{B}}}^{-1}\tilde{\underline{\underline{B}}}^{+} & -\tilde{\underline{\underline{B}}}^{-1}\tilde{\underline{\underline{A}}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\underline{c}_{i-1}\\ \underline{c}_{i}\end{pmatrix} = \underline{\underline{T}}\begin{pmatrix}\underline{c}_{i-1}\\ \underline{c}_{i}\end{pmatrix} \qquad (i=p+2\ldots\infty) \qquad (1,1o)$$

Die durch diese Gleichungen bestimmten Matrizen $\underline{\underline{T}}_i$ bzw. $\underline{\underline{T}}$ bezeichnet man als Transfermatrizen. Sie berechnen jeweils aus einem Teil-Doppelvektor des Lösungsvektors den entsprechenden um einen Index verschobenen Teil-Doppelvektor. Physikalisch beschreiben sie also den durch das Gleichungssystem bestimmten "Transfer" der Wellenfunktion in eine benachbarte Zelle des Kristalls.

Die scheinbar überflüssige Aufblähung der Gleichungs-Blockzeilen zu quadratischen Gleichungssystemen ist dadurch gerechtfertigt, daß für quadratische Matrizen eine Eigenanalysis möglich ist.

Aufgrund ihrer Konstruktion sind Transfermatrizen hochgradig asymmetrisch, insbesondere sind sie weder hermitisch noch unitär. Die periodische Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ weist allerdings eine bemerkenswerte Symmetrieeigenschaft auf: Ihre Eigenwerte treten als reziproke Paare auf, dh. ist τ Eigenwert von $\underline{\underline{T}}$, so auch τ^{-1} (Beweis siehe [58] oder [77]). Mit der Abkürzung

$$\underline{x}_i = \begin{pmatrix} \underline{c}_i \\ \underline{c}_{i+1} \end{pmatrix} \tag{1,11}$$

zerfällt das ursprüngliche Gleichungssystem $\underline{\underline{\tilde{F}}}(\lambda)\,\underline{c}(\lambda) = \underline{0}$ in eine Kette von Rekursionsbeziehungen:

$$\begin{aligned} \underline{x}_2 &= \underline{\underline{T}}_2\,\underline{x}_1 \\ \underline{x}_3 &= \underline{\underline{T}}_3\,\underline{x}_2 \\ &\vdots \\ \underline{x}_{p+2} &= \underline{\underline{T}}_{p+2}\,\underline{x}_{p+1} \\ \underline{x}_{i+1} &= \underline{\underline{T}}\;\underline{x}_i \qquad (i \geq p+2) \end{aligned} \tag{1,12}$$

Es bedarf also nur der Kenntnis des Start-Teilvektors $\underline{x}_1$, um eine beliebige Anzahl von Koeffizienten des Lösungsvektors c rekursiv zu berechnen.

Zur Bestimmung dieses Startvektors benutzt man die sog. Randbedingungen, welche lauten:

1. Der Lösungsvektor muß verschwinden, wenn man ihn über das Ende der Kette hinaus fortsetzt, d.h.

$$\begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} = \underline{\underline{T}}_1 \begin{pmatrix} \underline{0} \\ \underline{c}_1 \end{pmatrix} \tag{1,13}$$

wobei $\underline{\underline{\tilde{B}}}_0 = \underline{0}$ gesetzt wird. Äquivalent hierzu ist die bisher nicht betrachtete erste Blockzeile der Roothaan-Gleichung

$$\underline{\underline{A}}_1(\lambda)\,\underline{c}_1 + \underline{\underline{B}}_1(\lambda)\,\underline{c}_2 = \underline{0} \qquad \text{oder}$$

$$(\underline{\underline{A}}_1, \underline{\underline{B}}_1)\,\underline{x}_1 = \underline{0} \tag{1,14}$$

Dies liefert n Gleichungen für die 2n Unbekannten von $\underline{x}_1$.

2. Die Koeffizienten des Lösungsvektors müssen auch bei beliebig weitem Fortschreiten ins Innere des periodischen Bereichs der Kette beschränkt bleiben, d.h. für die periodische Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ und den Teilvektor $\underline{x}_{p+1}$ (der sich bereits vollständig im periodischen Teil der Kette befindet), muß gelten

$$\lim_{N \to \infty} |(\underline{\underline{T}}^N \underline{x}_{p+1})| < \infty \tag{1,15}$$

Um diese zweite Bedingung explizit auszuwerten, müssen wir etwas ausholen.

Wir nehmen an, $\underline{\underline{T}}$ sei diagonalisierbar (Es gibt einzelne Energiewerte, für die das nicht der Fall ist). Seien $\tau_1, \ldots, \tau_{2n}$ die nach der Größe ihres Betrages geordneten Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$, $|\tau_1| \leq \ldots \leq |\tau_{2n}|$, und $\underline{q}_i$ die zugehörigen Eigenvektoren.

$$\underline{\underline{T}}\,\underline{q}_i = \tau_i\,\underline{q}_i \qquad (i = 1, \ldots, 2n) \tag{1,16}$$

Die aus den Eigenvektoren $\underline{q}_i$ als Spalten gebildete Matrix

$$\underline{\underline{Q}} = (\underline{q}_1 \cdots \underline{q}_{2n}) \tag{1,17}$$

diagonalisiert $\underline{\underline{T}}$:

$$\underline{\underline{Q}}^{-1}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{\tau}} \qquad \text{mit } \underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \tau_{2n} \end{pmatrix} \tag{1,18}$$

Umgekehrt gilt: $\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{Q}}\,\underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{Q}}^{-1}$ (1,19)

Setzen wir dies in die Rekursionsbeziehung

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}}\,\underline{x}_i \qquad (i \geq p+2) \tag{1,20}$$

ein, so erhalten wir

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{Q}}\,\underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{Q}}^{-1}\,\underline{x}_i \tag{1,21}$$

und nach Multiplikation von links mit $\underline{\underline{Q}}^{-1}$

$$\underline{\underline{Q}}^{-1}\,\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{Q}}^{-1}\,\underline{x}_i \;. \tag{1,22}$$

Definieren wir nun $\underline{y}_i = \underline{\underline{Q}}^{-1}\,\underline{x}_i$ bzw. $\underline{x}_i = \underline{\underline{Q}}\,\underline{y}_i$, was mathematisch einer Basistransformation auf die Eigenvektoren von $\underline{\underline{T}}$ entspricht, so nimmt die Rekursionsbeziehung die einfache Form

$$\underline{y}_{i+1} = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{y}_i = \begin{pmatrix} \tau_1\, y_{i,1} \\ \vdots \\ \tau_{2n}\, y_{i,2n} \end{pmatrix} \tag{1,23}$$

an.

Während sich also die Koeffizienten von $\underline{x}_{i+1} = (\underline{c}_{i+1}, \underline{c}_{i+2})$ aus denen von $\underline{x}_i = (\underline{c}_i, \underline{c}_{i+1})$ durch Multiplikation mit der Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ ergeben, erhält man diejenigen von $\underline{y}_{i+1}$ durch einfaches Multiplizieren mit den entsprechenden Eigenwerten von $\underline{\underline{T}}$.

Fortgesetztes Multiplizieren mit $\underline{\underline{T}}$, welches dem räumlichen Fortschreiten im periodischen Bereich des Kristalls entspricht, bedeutet also für die Koordinaten $y_{i,\nu}$ der entsprechenden, transformierten Lösungsteilvektoren $\underline{y}_i$ eine wiederholte Multiplikation mit dem Eigenwert τ_ν von $\underline{\underline{T}}$.

Diese Koordinaten haben folglich alle exponentielles Ausbreitungsverhalten. Denn nach m-maliger Anwendung der Transfermatrix auf den Vektor

$\underline{y}_i$ erhält man für die ν-te Koordinate des der Doppelzelle (i+m, i+m+1) entsprechenden Vektors $\underline{y}_{i+m}$

$$y_{i+m,\nu} = \tau_\nu^m \; y_{i,\nu} = e^{m \cdot \ln \tau_\nu} \; y_{i,\nu} \tag{1,24}$$

In Abhängigkeit vom Betrag des zugehörigen Eigenwertes von $\underline{\underline{T}}$ lassen sich nun drei verschiedene Arten von Koeffizienten der Vektoren $\underline{y}_i$ unterscheiden:

1. Koeffizienten, die zu Eigenwerten mit $|\tau_\nu| < 1$ gehören, klingen exponentiell ab. Denn aus $|\tau_\nu| < 1$ folgt, daß der Realteil des Logarithmus von τ_ν negativ, etwa $-|\alpha|$, ist

$$\ln \tau_\nu = -|\alpha| + i\beta \tag{1,25}$$

Damit gilt für den Betrag der Vektorkomponente nach m-maliger Anwendung der Transfermatrix:

$$|y_{i+m,\nu}| = |e^{-|\alpha| m} \; e^{i\beta m} \; y_{i,\nu}| = e^{-|\alpha| m} \; |y_{i,\nu}| \tag{1,26}$$

Falls ein Vektor $\underline{y}$ ausschließlich nichtverschwindende Koeffizienten dieses Typs besitzt, beschreibt er einen normierbaren, lokalisierten Zustand. Andernfalls beschreiben diese Koeffizienten den exponentiell abfallenden Anteil der durch das Kettenende induzierten lokalen Störung. (Ein zweiter Störanteil wird durch die Synchronisierung der Amplituden der delokalisierten Zustände am Kettenende erzeugt, da dort alle Lösungen gleichzeitig einen Knoten haben müssen.)
Der größte unter den Eigenwerten mit Betrag kleiner 1, das ist, wenn 2b Eigenwerte den Betrag 1 haben (gerade Anzahl, weil reziproke Paare),

$$\tau_{<max} := \tau_{n-b-1} \tag{1,27}$$

bestimmt, wie weit sich der lokale Zustand in den periodischen Teil des Kristalls hinein erstreckt, bzw. wie weit die lokale Störung eines delokalisierten Zustandes reicht, bevor er wieder das rein periodische Verhalten aufweist.

Um diese Eindringtiefe zu bestimmen, geben wir eine hinreichend kleine positive Schranke $\varepsilon \ll 1$ vor und betrachten die Störung als abgeklungen, sobald sie den Bruchteil ε ihres ursprünglichen Wertes unterschreitet. (Wegen des exponentiellen Abfalls geht die Störung ja nie auf $\varepsilon = 0$ zurück). Die Zahl k der periodischen Zellen, über die sich dieses Abklingen erstreckt, berechnet sich aus der Forderung

$$e^{-k \ln|\tau_{\nu max}|} < \varepsilon \qquad (1,28)$$

und damit $$k = \text{ent}\left\{ \ln\varepsilon \,/\, \ln|\tau_{\nu max}| \right\} + 1 \qquad (1,29)$$

wobei ent (entier) den ganzzahligen Anteil einer reellen Zahl bedeutet. Die gesamte Eindringtiefe q der Störung oder des lokalisierten Zustandes ist die Summe aus der Zahl p der gestörten Zellen und der Zahl k der für das exponentielle Abklingen benötigten Zellen

$$q = p + k. \qquad (1,30)$$

2. Koeffizienten, die zu Eigenwerten mit $|\tau_\nu| = 1$ gehören, oszillieren unter Beibehaltung ihres Betrages. Sie beschreiben delokalisierte Anteile der Wellenfunktionen, also etwa Blochwellen oder deren Linearkombinationen. Physikalisch bedeutet das Auftreten von 2b solcher Eigenwerte, daß man sich innerhalb der Bandgrenzen von b Bändern befindet (Im Falle $b > 1$ wird dabei sowohl echte Überlappung verschiedener Bänder als auch die Selbstüberlappung eines nichtmonotonen Bandes gezählt, also die Zahl der zu dieser Energie gehörigen k-Werte).

Die Anwendung von $\underline{\underline{T}}$ bedeutet für die entsprechenden Koeffizienten die Multiplikation mit einer komplexen Phase

$$y_{i+m,\nu} = \tau_\nu^m \, y_{i,\nu} = e^{img} \, y_{i,\nu} \qquad (1,31)$$

Dies entspricht einer räumlichen Verschiebung um das m-fache des Translationsvektors $\underline{t}$ der Kette, also um $\underline{R} = m \cdot \underline{t}$. Vergleicht man dies mit der Symmetriebedingung für Blochwellen

$$\psi(\underline{r} + m\underline{t}) = e^{im\underline{k}\cdot\underline{t}}\,\psi(\underline{r}) \tag{1,32}$$

so erkennt man, daß die Phase φ der Eigenwerte vom Betrag 1 physikalisch dem Wellenvektor k entspricht; genauer ist

$$\varphi(\lambda) = \mathrm{Arg}\,\tau_v(\lambda) = t\,k(\lambda) \tag{1,33}$$

Wählt man die Translationslänge $|\underline{t}|$ als Längeneinheit, so wird $\varphi = k$, und die eindimensionale Brillouinzone ist gerade das Intervall $[0,\pi]$. Abb. 1 zeigt schematisch den Verlauf eines reziproken Paares von Eigenwerten mit Betrag 1, wenn der Energieparameter λ über einen Bandbereich hinweg variiert wird.

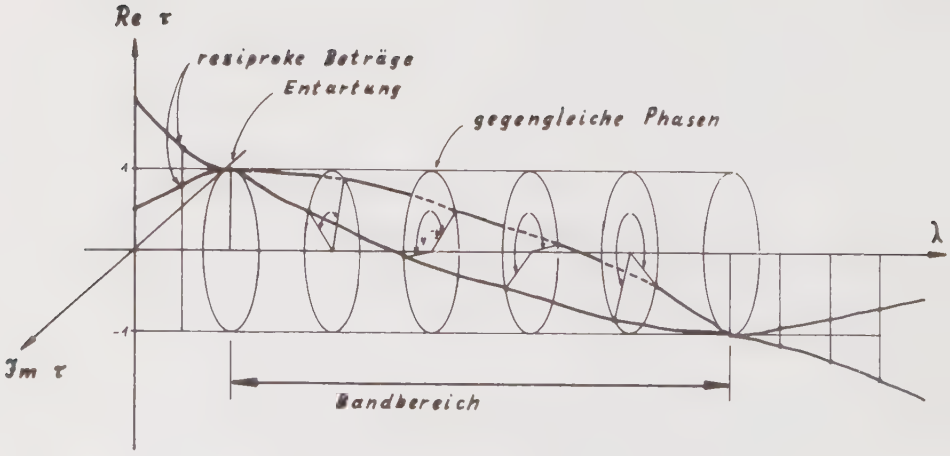


Abb. 1: Schematischer Verlauf der Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ mit Betrag 1 im Bereich eines Energiebands

3. Koeffizienten, die zu Eigenwerten mit $|\tau_\nu| > 1$ gehören, wachsen exponentiell an. Denn für $|\tau_\nu| > 1$ gilt $\mathrm{Re}\{\ln \tau_\nu\} > 0$, etwa

$$\ln \tau_\nu = |\alpha| + i\beta \tag{1,34}$$

und damit für den Betrag der entsprechenden transformierten Vektorkomponente nach m Multiplikationen mit $\underline{\underline{T}}$

$$|y_{i+m,\nu}| = |e^{|\alpha|} e^{i\beta} y_{i,\nu}| = e^{|\alpha|} |y_{i,\nu}| \tag{1,35}$$

Im Falle eines unendlich ausgedehnten Kristalls müssen solche Koeffizienten verschwinden, da die durch sie beschriebenen Anteile der Wellenfunktionen divergieren würden.

Diese Forderung entspricht gerade der 2. Randbedingung. Hat die periodische Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ also 2b Eigenwerte vom Betrag 1, so sind jeweils (n-b) ihrer Eigenwerte größer bzw. kleiner als 1 (weil sie als reziproke Paare auftreten). Diejenigen (n-b) Koeffizienten von $\underline{y}_{p+1}$, die zu Eigenwerten mit Betrag größer als 1 gehören, müssen also gleich Null gesetzt werden. Die 2. Randbedingung liefert somit (n-b) Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} y_{p+1,n+b+1} &= 0 \\ &\vdots \\ y_{p+1,2n} &= 0 \end{aligned} \tag{1,36}$$

Zusammen mit den n Bestimmungsgleichungen der 1. Randbedingung

$$(\underline{\underline{A}}_1, \underline{\underline{B}}_1)\, \underline{x}_1 = \underline{0} \tag{1,37}$$

liegen also 2n-b Bestimmungsgleichungen vor.

Die beiden Randbedingungen sind verbunden durch die Transfer-Bedingung

$$\underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{T}}_{p+1}\, \underline{\underline{T}}_p \cdots \underline{\underline{T}}_2\, \underline{x}_1 =: \underline{\underline{R}}\, \underline{x}_1 \tag{1,38}$$

wo $\underline{\underline{R}}$ das Produkt aller durch die Randstörung veränderten, nichtperiodischen

Transfermatrizen bedeutet ($\underline{\underline{T}}_{p+2} \equiv \underline{\underline{T}}$, $\underline{\underline{T}}_1$ entspricht der 1. Randbedingung).

Damit folgt für $\underline{x}_1$:

$$\underline{x}_1 = \underline{\underline{R}}^{-1} \underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{R}}^{-1} \underline{\underline{Q}} \underline{y}_{p+1} \tag{1,39}$$

Nun lassen sich die Randbedingungen zusammenfassen zu der Forderung

$$(\underline{\underline{A}}_1, \underline{\underline{B}}_1) \underline{\underline{R}}^{-1} \underline{\underline{Q}} \underline{y}_{p+1} = \underline{0} \quad \text{wobei} \quad \underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n+b} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1,40}$$

Wir erhalten also n Gleichungen für die n+b nicht verschwindenden Koeffizienten von $\underline{y}_{p+1}$.

Wir definieren die Randbedingungs-Matrizen $\underline{\underline{M}}_1$, $\underline{\underline{M}}_2$ durch

$$(\underline{\underline{M}}_1, \underline{\underline{M}}_2) := (\underline{\underline{A}}_1, \underline{\underline{B}}_1) \cdot \underline{\underline{R}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}} \tag{1,41}$$

Es sind nun zwei grundsätzlich verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Für Energiewerte λ außerhalb der Bänder gilt b = 0 , dh. je n Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ sind betragsmäßig größer bzw. kleiner als 1. Das bedeutet, daß n Gleichungen zur Bestimmung der n nicht verschwindenden Koeffizienten von $\underline{y}_{p+1}$ vorliegen. Da es sich um ein homogenes Gleichungssystem handelt, existieren nichttriviale Lösungen nur für den Fall, daß die Determinante der entsprechenden Koeffizientenmatrix, welche eine Funktion des Energieparameters λ ist, verschwindet. Es gibt also nur für ganz bestimmte, singuläre Energiewerte Lösungen; diese Energiewerte bestimmen das Punktspektrum der Fockmatrix.

   Mit der Bezeichnung

$$\underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} \underline{\alpha} \\ \underline{0} \end{pmatrix} \quad \text{wobei} \quad \underline{\alpha} = \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix} \tag{1,42}$$

   nimmt das Gleichungssystem die Form an

$$\left(\underline{\underline{M}}_1(\lambda) \;\; \underline{\underline{M}}_2(\lambda) \right) \cdot \begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{0} \end{pmatrix} = \underline{0} \qquad (1,43)$$

Die in $\underline{a}$ zusammengefaßten nichtverschwindenden Koeffizienten müssen also der Gleichung

$$\underline{\underline{M}}_1(\lambda) \cdot \underline{a} = \underline{0} \qquad \text{genügen.} \qquad (1,44)$$

Die Bedingung für die Existenz eines erlaubten Energiezustandes außerhalb der Bänder lautet also

$$\det \underline{\underline{M}}_1(\lambda) = 0 \qquad (1,45)$$

Die zugehörige Lösung $\underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{0} \end{pmatrix}$ hat nur solche nichtverschwindende Koeffizienten, die zu Eigenwerten von $\underline{\underline{T}}$ mit Betrag kleiner 1 gehören, die also bei räumlichem Fortschreiten vom Rande des periodischen Bereichs ins Innere der Kette exponentiell abfallen. Da die zugehörigen LCAO-Koeffizienten-Doppelvektoren $\underline{x}_i = (\underline{c}_i \,,\, \underline{c}_{i+1})$ im periodischen Bereich mit den $\underline{y}_i$ über die feste Beziehung

$$\underline{x}_i = \underline{\underline{Q}} \; \underline{y}_i \qquad (1,46)$$

zusammenhängen ($\underline{\underline{Q}}$ ist wie $\underline{\underline{T}}$ unabhängig vom Zellindex i), klingen auch diese exponentiell ab. Es handelt sich also um lokalisierte, normierbare, an die Oberfläche gebundene Zustände. Die Eindringtiefe dieser Zustände in den Kristall wird durch den größten Eigenwert von $\underline{\underline{T}}$ bestimmt, der betragsmäßig kleiner als 1 ist, also durch τ_n.

2. Für Energiewerte λ, die sich innerhalb eines oder mehrerer, überlappender Energiebänder befinden, ist b gleich der Anzahl dieser Bänder, also $b > 0$. Die TM hat für diesen Energiewert 2b Eigenwerte vom Betrag 1 und jeweils n-b Eigenwerte mit Beträgen größer bzw. kleiner als 1. Das durch die Randbedingungen definierte LGS ist damit b-fach unterbestimmt, denn wir haben nur n Gleichungen zur Bestimmung der n+b nichtverschwindenden Koeffizienten $y_{p+1,1} \cdots y_{p+1,n+b}$. Es gibt innerhalb der Energiebänder also stets Lösungen, und zwar i.a. genau so viele, wie der Zahl der vom Energiewert λ getroffenen Bänder entspricht.

(Falls die außerhalb der Bänder für gebundene Zustände kennzeichnende Bedingung $\det \underline{\underline{M}}_1(\lambda) = 0$ für gewisse Energiepunkte innerhalb eines Bandes erfüllt ist, kann es unter bestimmten Bedingungen zusätzliche Lösungen geben. Dies ist jeweils gesondert zu untersuchen.)

Diese Lösungen $\underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n+b} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$ haben nun i.a. nichtverschwindende Koeffizienten $y_{p+1,n-b}, \ldots, y_{p+1,n+b}$, die bei Anwendung der TM mit Eigenwerten vom Betrag 1, dh. mit komplexen Phasen, multipliziert werden. Sie gehen folglich, sobald die exponentiell abfallenden Komponenten $y_{p+1,1} \cdots y_{p+1,n-b-1}$, welche die Störung am Rande des periodischen Bereichs bedeuten, abgeklungen sind, in ein periodisches Verhalten über. Es handelt sich also um delokalisierte Zustände, die am Rande gestört und im Innern der Kette periodisch sind.

Auch hier bestimmt der größte Eigenwert von $\underline{\underline{T}}$, der betragsmäßig kleiner als 1 ist, also τ_{n-b-1}, die Eindringtiefe der Störung in den periodischen Bereich. Der Lösungsvektor selbst ist in diesem Falle zwar beliebig weit in den Kristall hinein ausgedehnt, hat aber nach Abklingen der Störung nur noch das bekannte periodische Verhalten.

3. Skizze des Lösungswegs

Ausgangspunkt ist die zu lösende Eigenwertgleichung

$$\underset{\approx}{\tilde{F}}(\lambda)\cdot\underset{\sim}{c} = (\underset{\approx}{F} - \lambda\underset{\approx}{S})\cdot\underset{\sim}{c} = \underset{\sim}{0} \qquad (1,47)$$

wobei die Start-Fockmatrix $\underset{\approx}{F}$ so zu konstruieren ist, daß sie das Kettenende in physikalisch sinnvoller Weise beschreibt. Für einfachste Modellbeispiele (etwa Hückel) kann man dies durch entsprechende Wahl der Parameter erreichen. Für realistischere ab-initio-Rechnungen wird man den Fockmatrixblöcken des periodischen Bereichs die Ergebnisse einer Kettenrechnung [1] zugrunde legen und gegebenenfalls gestörte Fockmatrixblöcke nach den Ergebnissen von Molekül-[89] oder Cluster-[90] Rechnungen modellieren.

Die Lösung des Eigenwertproblems erfolgt nunmehr in zwei Stufen: zunächst werden die diskreten und anschließend die kontinuierlichen Eigenwerte von $\underset{\approx}{F}$ untersucht.

1. Behandlung des Punktspektrums von $\underset{\approx}{F}$ - Bestimmung der gebundenen Zustände:

   Aus dem Energiebereich, innerhalb dessen nach gebundenen Zuständen gesucht werden soll, wird eine gewisse Zahl einzelner Energiepunkte λ_j so ausgewählt, daß diese ein äquidistantes, hinreichend dichtes Netz bilden. Für jeden dieser Energiepunkte λ_j wird nunmehr die folgende Prozedur durchgeführt:

   Zunächst wird die zugehörige charakteristische Matrix $\underset{\approx}{\tilde{F}}(\lambda_j) = \underset{\approx}{F} - \lambda_j \underset{\approx}{S}$ aufgestellt. Aus den je drei nicht-verschwindenden Matrixblöcken der 2-ten bis (p+1)-ten (gestörten) Blockzeile von $\underset{\approx}{F}(\lambda_j)$ werden die p gestörten Transfermatrizen $\underset{=}{T}_i(\lambda_j)$ berechnet:

$$\underset{=}{T}_i(\lambda_j) = \begin{pmatrix} \underset{=}{0} & \underset{=}{1} \\ -\underset{=}{\tilde{B}}_i^{-1}\cdot\underset{=}{\tilde{B}}_{i-1}^{+} & -\underset{=}{\tilde{B}}_i^{-1}\cdot\underset{=}{\tilde{A}}_i \end{pmatrix} \qquad (1,48)$$

   Die drei Matrixblöcke einer ungestörten Blockzeile (ab der (p+2)-ten Zeile) liefern die periodische Transfermatrix $\underset{=}{T}$

$$\underline{\underline{T}}(\lambda_j) = \begin{pmatrix} \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{1}} \\ -\underline{\underline{\tilde{B}}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\tilde{B}}} & -\underline{\underline{\tilde{B}}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\tilde{A}}} \end{pmatrix} \tag{1,48}$$

Aus der Diagonalisierung von $\underline{\underline{T}}$ erhält man die Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$

$$\underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{\tau}} \qquad \text{(Diagonalmatrix)} \tag{1,49}$$

Zusammen mit den beiden nicht-verschwindenden Matrixblöcken der ersten Blockzeile von $F(\lambda_j)$ erhalten wir nun die beiden Randbedingungsmatrizen $\underline{\underline{M}}_1$ und $\underline{\underline{M}}_2$

$$(\underline{\underline{M}}_1(\lambda_j), \underline{\underline{M}}_2(\lambda_j)) = (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1, \underline{\underline{\tilde{B}}}_1) \cdot \underline{\underline{R}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}} \tag{1,50}$$

wobei $\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{T}}_{p+1} \cdots \underline{\underline{T}}_2$, und können damit $\det \underline{\underline{M}}_1(\lambda_j)$ berechnen. Indem wir dies für alle Energiepunkte λ_j tun, erhalten wir punktweise den Verlauf der Funktion $\det \underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ über dem betrachteten Energiebereich. Falls diese Funktion Nullstellen aufweist, so können wir deren Lage mit gewünschter Genauigkeit durch Intervallschachtelung, also durch Einfügen weiterer Punkte λ_j bestimmen. Damit sind die diskreten Energieeigenwerte ε_ℓ von $\underline{\underline{F}}$ innerhalb des gesuchten Energiebereichs gefunden. Für jedes ε_ℓ müssen wir nun noch den zugehörigen Eigenvektor $\underline{c}_\ell = \underline{c}(\varepsilon_\ell)$ berechnen. Da wir im Falle gebundener Zustände wissen, daß nur die ersten n Koeffizienten des transformierten Lösungs-Teilvektors $\underline{y}_{p+1}$ von Null verschieden sind, vereinfacht sich das zu lösende homogene Gleichungssystem in diesem Falle zu

$$\underline{\underline{M}}_1(\varepsilon_\ell)\, \underline{a} = \underline{0} \,. \tag{1,51}$$

Für den transformierten Lösungsteilvektor gilt dann

$$\underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{0} \end{pmatrix} \tag{1,52}$$

und damit für den LCAO-Lösungsteilvektor

$$\underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{y}_{p+1} \tag{1,53}$$

Hieraus lassen sich mit Hilfe der Rekursionsformel und der bereits berechneten gestörten und ungestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i(\varepsilon_\ell)$ bzw. $\underline{\underline{T}}(\varepsilon_\ell)$ alle weiteren LCAO-Koeffizienten bestimmen. Anschließend wird der Eigen-

vektor $\underset{\sim}{c}_\ell(\varepsilon_\ell)$ normiert. Die Betragsquadrate seiner Koeffizienten zeigen nunmehr sowohl die anteilsmäßige Lokalisierung des gebundenen Zustandes auf die einzelnen Atome am Kettenende als auch seine Eindringtiefe ins Ketteninnere. Schließlich benötigen wir noch den Beitrag, den der gebundene Zustand zur Dichtematrix $\underset{\approx}{P}$ liefert, welche wir ebenfalls als block-tridiagonal annehmen wollen. Da der gebundene Zustand von zwei Elektronen besetzt werden kann, lauten die entsprechenden Matrixblöcke

$$\Delta \underset{=}{P}^{\ell}_{i,i} = 2\, \underline{c}^{\ell}_{i}\, \underline{c}^{\ell +}_{i} \qquad \text{wobei } \underset{\sim}{c}_\ell(\varepsilon_\ell) = (\underline{c}^{\ell}_{1}, \ldots, \underline{c}^{\ell}_{q}, \underline{0} \ldots)$$

$$\Delta \underset{=}{P}^{\ell}_{i,i+1} = 2\, \underline{c}^{\ell}_{i}\, \underline{c}^{\ell +}_{i+1} \qquad (1{,}54)$$

2. Behandlung des kontinuierlichen Spektrums - Beiträge der Bandzustände

Zunächst ist die Lage der besetzten Bänder zu bestimmen. Dies kann theoretisch durch die Untersuchung der Bereiche geschehen, in welchen die periodische Transfermatrix Eigenwerte vom Betrag 1 hat. Falls man als Ausgangspunkt für die periodischen Fockmatrixblöcke eine ab-initio-Kettenrechnung verwendet, kann man dieser direkt die Information über die Bandgrenzen entnehmen. Wir wollen im folgenden annehmen, daß keine Bandüberlappung auftritt. Mit jedem besetzten Energieband wird nun wie folgt verfahren:

Zunächst wird das kontinuierliche Energieband wieder durch ein hinreichend dichtes Netz diskreter Energiepunkte ε_j, j=1...N , angenähert. Nun wissen wir, daß jeder dieser Energiepunkte ε_j - unabhängig davon, welchen Wert det $\underset{=}{M}_1(\varepsilon_j)$ annimmt - kontinuierlicher Eigenwert von $\underset{\approx}{F}$ ist. Folglich ist mit jedem einzelnen dieser ε_j grundsätzlich ebenso zu verfahren wie mit den gefundenen diskreten Eigenwerten.

Da die Randbedingungen in diesem Falle nur das Verschwinden der n-1 letzten Koeffizienten $y_{p+1,n+2}, \ldots, y_{p+1,2n}$ des transformierten Start-Teilvektors $\underline{y}_{p+1}$ fordern, sind in diesem Falle n+1 nichtverschwindende Koeffizienten von $\underline{y}_{p+1}$ zu bestimmen. Bezeichnen wir

die erste Spalte der Matrix $\underline{\underline{M}}_2(\varepsilon_j)$ mit $\underline{m}_2^1(\varepsilon_j)$, so lauten die n Bestimmungsgleichungen für die n+1 Unbekannten $y_{p+1,1}, \ldots, y_{p+1,n+1}$:

$$(\underline{\underline{M}}_1 \; , \; \underline{m}_2^1) \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n+1} \end{pmatrix} = \underline{0} \qquad (1,55)$$

Analog wie im Falle gebundener Zustände werden aus dem transformierten Start-Teilvektor die Koeffizienten des Eigenvektors $\underset{\sim}{c}(\varepsilon_j) = (\underline{c}_1, \underline{c}_2, \ldots)$ bestimmt. Interpolieren wir die diskreten Energiewerte ε_j durch eine kontinuierliche Variable ε, so stellt der Lösungsvektor $\underset{\sim}{c}(\varepsilon)$ im Bandbereich eine stetige, vektorwertige Funktion der Energie ε dar.

Darüber hinaus ist im Bandbereich die Dispersion, also die Abhängigkeit zwischen Wellenvektor k und Energie ε, zu untersuchen. Für jeden einzelnen der im Bandbereich gewählten diskreten Energiepunkte ε_j ist der n-te unter den betragsmäßig geordneten Eigenwerten $\tau_n(\varepsilon_j)$ der zugehörigen periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}(\varepsilon_j)$ vom Betrag 1 :

$$\tau_n(\varepsilon_j) = \exp\{i\,\varphi(\varepsilon_j)\} \qquad (1,56)$$

Interpoliert man wieder, so stellt der Phasenwinkel $|\varphi|$ eine stetige Funktion der Energie ε dar, deren Wertebereich das Intervall $[0, \pi]$ überstreicht. Da der Phasenwinkel φ im wesentlichen den Wellenvektor k darstellt ($k = \varphi\, t$, wobei t = Translationslänge), ist durch diese Funktion die Dispersion $\varepsilon = \varepsilon(k)$ gegeben.
Den Beitrag eines Energiebandes zur Dichtematrix erhält man durch Integration über k bzw. φ :

$$\underset{\approx}{P} = 2 \sum_{\ell}^{\text{geb. Zustd.}} \underset{\sim}{c}_\ell \, \underset{\sim}{c}_\ell^{+} \quad + \sum_{b}^{\text{bes. Bänder}} \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \underset{\sim}{c}(\varepsilon_b) \, \underset{\sim}{c}^{+}(\varepsilon_b) \, |\mathrm{d}\,\varphi(\varepsilon_b)| \qquad (1,57)$$

Verwendet man zur praktischen Berechnung des Integrals die Trapezformel, so erhält man als Beiträge zu den Dichtematrix-Blöcken für einen Energiepunkt ε_j :

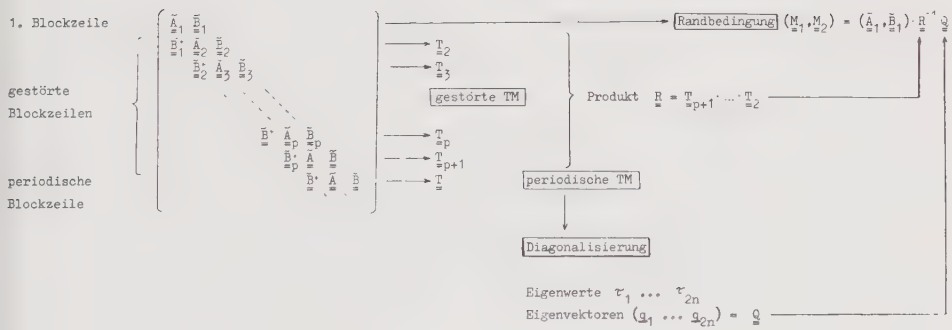
$$\Delta \underline{P}_{i,i} = \frac{2}{\pi} \underline{c}_i(\varepsilon_j)\, \underline{c}_i^{+}(\varepsilon_j)\, \Delta\varphi(\varepsilon_j)$$

$$\Delta \underline{P}_{i,i+1} = \frac{2}{\pi} \underline{c}_i(\varepsilon_j)\, \underline{c}_{i+1}^{+}(\varepsilon_j)\, \Delta\varphi(\varepsilon_j) \qquad (1,58)$$

wobei $\Delta\varphi$ die betragsmäßige Differenz zwischen den Phasenwinkeln zweier aufeinanderfolgender diskreter Energiepunkte ε_{j-1} und ε_j darstellt:

$$\Delta\varphi(\varepsilon_j) = |\varphi(\varepsilon_j) - \varphi(\varepsilon_{j-1})| \qquad (1,59)$$

Die folgenden Tabellen geben einen schematischen Überblick über die beschriebene Vorgehensweise.



Übersichtsskizze 1: Zusammenhang zwischen den eingeführten Matrizen

Übersichtsskizze 2: (nächste Seite) Schema des Lösungswegs

Ausgangspunkt: Eigenwertgleichung $(\underset{\sim}{F} - \lambda \underset{\sim}{S})\ \underline{c} = \underline{0}$

Gib Wert des Energieparameters λ vor (Input)

Berechnung der Transfermatrizen

Gestörte Blockzeilen von $\underset{\sim}{F}(\lambda)$ (2-te bis (p+1)-te Blockzeile) ⟶ Gestörte TM $\quad \underset{\sim}{T}_i(\lambda) = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{1} \\ -\tilde{\underline{B}}_i^{-1}\tilde{\underline{B}}_{i-1}^{+} & -\tilde{\underline{B}}_i^{-1}\tilde{\underline{A}}_i \end{pmatrix}$

Zyklische Blockzeile von $\underset{\sim}{F}$ ⟶ Period. TM $\quad \underset{\sim}{T}(\lambda) = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{1} \\ -\tilde{\underline{B}}^{-1}\tilde{\underline{B}}^{+} & -\tilde{\underline{B}}^{-1}\tilde{\underline{A}} \end{pmatrix}$

Diagonalisiere $\underset{\sim}{T}(\lambda)$ ⟶ Eigenwerte $\tau_1(\lambda), \ldots, \tau_{2n}(\lambda)$

Eigenvektoren $\{\underline{q}_1(\lambda), \ldots, \underline{q}_{2n}(\lambda)\} =: \underline{Q}(\lambda)$

Berechne Randbedingung-Matrizen $(\underset{\sim}{M}_1(\lambda), \underset{\sim}{M}_2(\lambda)) = (\tilde{\underline{A}}_1, \tilde{\underline{B}}_1)\ \underset{\sim}{R}^{-1}(\lambda)\ \underline{Q}(\lambda)$

$\underset{\sim}{R}(\lambda) = \underset{\sim}{T}_{p+1}(\lambda) \ldots \underset{\sim}{T}_2(\lambda)$

$\det \underset{\sim}{M}_1(\lambda) = 0$?

⇒ λ ist diskreter Eigenwert von $\underset{\sim}{F}$

Transformierter Start-Teilvektor

Löse $\underset{\sim}{M}_1(\lambda)\ \underline{a} = \underline{0}$

⇒ $\underline{x}_{p+1} = \begin{pmatrix} \underline{a}(\lambda) \\ \underline{0} \end{pmatrix}$

$|\tau_n(\lambda)| = 1$?

⇒ λ ist kontinuierl. Eigenwert von $\underset{\sim}{F}$

Löse $(\underset{\sim}{M}_1(\lambda), \underline{m}_2^1(\lambda)) \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n+1} \end{pmatrix} = \underline{0}$

wo $\underset{\sim}{M}_2 = (\underline{m}_2^1, \ldots, \underline{m}_2^n)$

⇒ $\underline{x}_{p+1} = \begin{pmatrix} y_{p+1,1} \\ \vdots \\ y_{p+1,n+1} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$

Eigenvektor

$\underline{x}_1 = \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} = \underset{\sim}{R}^{-1}\ \underline{x}_{p+1} = \underset{\sim}{R}^{-1}\ \underline{y}_{p+1}$

Rekursion $\quad \underline{x}_{i+1} = \underset{\sim}{T}_i\ \underline{x}_i$ (Randbereich $i = 2, \ldots, p+1$)

$\underline{x}_{i+1} = \underset{\sim}{T}\ \underline{x}_i$ (periodischer Bereich $i = p+2, \ldots$)

Normierung (normal)

⇒ $\underline{c} = (\underline{c}_1, \ldots, \underline{c}_q, \underline{0}, \underline{0}, \ldots)$

Normierung (für Kontinuumszustände)

⇒ $\underline{c} = (\underline{c}_1, \underline{c}_2, \underline{c}_3, \ldots)$

Bandstruktur

$\tau_n = \exp\{i\varphi(\lambda)\}$

Wellenvektor $k(\lambda) = \frac{1}{t}\varphi(\lambda)$

Beitrag zur Dichtematrix

$\Delta \underset{\sim}{P}_{i,i} = 2\ \underline{c}_i\ \underline{c}_i^{+}$

$\Delta \underset{\sim}{P}_{i,i+1} = 2\ \underline{c}_i\ \underline{c}_{i+1}^{+}$

$\Delta \underset{\sim}{P}_{i,i} = \frac{2}{\pi}\ \underline{c}_i\ \underline{c}_i^{+}\ |\Delta\varphi|$

$\Delta \underset{\sim}{P}_{i,i+1} = \frac{2}{\pi}\ \underline{c}_i\ \underline{c}_{i+1}^{+}\ |\Delta\varphi|$

$\Delta\varphi = |\varphi(\lambda_1) - \varphi(\lambda_2)|$

wo λ_1, λ_2 benachbarte Energiepkte im Band

4. Normierung der Kontinuumszustände

Die delokalisierten Zustände im Bandbereich werden im Gegensatz zu den lokalisierten Zuständen nicht auf Eins, sondern auf die Zellenzahl N (wo $N \to \infty$) normiert. Das bedeutet, daß im Mittel jeder der zu einer einzelnen Zelle gehörige Teilvektor $\underline{c}_i$ auf Eins normiert ist. Durch diese Vereinbarung wird erreicht, daß die LCAO-Koeffizienten der Wellenfunktionen endlich (und nicht infinitesimal klein) werden. Eigentlich erforderliche Summen über die N Werte des Wellenvektors $\underline{k}$ können durch eine Integration über die Brillouinzone (also im eindimensionalen Fall das Intervall der k-Werte des Bandes) ersetzt werden.

Die Kontinuumszustände müssen also der Normierungsbedingung

$$\lim_{N \to \infty} \underset{\sim}{c}_N^{*} \cdot \underset{\approx}{S}_N \cdot \underset{\sim}{c}_N = N \qquad (1,60)$$

genügen, wobei

$$\underset{\sim}{c}_N = \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \underline{c}_N \end{pmatrix}, \quad \underset{\approx}{S}_N \text{ eine } (N \times N) \text{ - Blockmatrix.} \qquad (1,61)$$

Da wir den Grenzübergang $N \to \infty$ betrachten, kann diese Normierungsbedingung vereinfacht werden. Zunächst können alle Beiträge, die sich auf den gestörten Randbereich beziehen, vernachlässigt werden, da die Zahl p der gestörten Randzellen endlich ist. Des weiteren können auch die exponentiell abklingenden Terme im periodischen Bereich vernachlässigt werden, da diese rasch gegen Null gehen.

Betrachten wir den transformierten Start-Teilvektor $\underline{y}_{p+1}$, so bedeutet das, daß neben den divergierenden Koeffizienten $y_{p+1,n+2} \cdots y_{p+1,2n}$ auch die abklingenden Koeffizienten $y_{p+1,1} \cdots y_{p+1,n-1}$ gleich Null gesetzt werden können; wir berücksichtigen also nur den oszillierenden Anteil

$$\bar{\underline{y}}_{p+1} := \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ y_{p+1,n} \\ \\ y_{p+1,n+1} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1,62}$$

des transformierten Start-Teilvektors. Aus diesem ergibt sich der oszillierende Teil des Start-Teilvektors $\bar{\underline{x}}_{p+1}$ zu

$$\bar{\underline{x}}_{p+1} = \underline{\underline{Q}} \cdot \bar{\underline{y}}_{p+1} = \underline{j}\, y_{p+1,n} + \underline{r}\, y_{p+1,n+1} = (\underline{r},\ \underline{j}) \begin{pmatrix} y_{p+1,n+1} \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix} \tag{1,63}$$

Dabei ist angenommen, daß die periodische Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ die beiden Eigenwerte $\tau_n = e^{-i\varphi}$ und $\tau_{n+1} = e^{+i\varphi}$ vom Betrag 1 mit zugehörigen Eigenvektoren $\underline{q}_n$ und $\underline{q}_{n+1} = \underline{q}_n^*$ hat. Mit $\underline{r}$ und $\underline{j}$ werden der Realteil und der Imaginärteil von $\underline{q}_n$ bezeichnet, sie bilden also die (n+1)-te bzw. n-te Spalte von $\underline{\underline{Q}}$.

$$\begin{aligned} \underline{r} &= \mathrm{Re}\ \underline{q}_n & \underline{q}_n &= \underline{r} + i\,\underline{j} \\ \underline{j} &= \mathrm{Im}\ \underline{q}_n & \underline{q}_{n+1} &= \underline{r} - i\,\underline{j} \end{aligned} \tag{1,64}$$

Mit diesen Beziehungen vereinfacht sich die Normierungsbedingung zu

$$N = \sum_{\nu=p+1}^{N} \left\{ \bar{\underline{c}}_\nu^{\,\prime} \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot \bar{\underline{c}}_\nu + 2\ \bar{\underline{c}}_\nu^{\,\prime} \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \bar{\underline{c}}_{\nu+1} \right\} \tag{1,65}$$

wobei $\bar{\underline{c}}$ jeweils den oszillierenden Teil von $\underline{c}$ bedeutet: $\bar{\underline{x}}_i = \begin{pmatrix} \bar{\underline{c}}_i \\ \bar{\underline{c}}_{i+1} \end{pmatrix}$. Bezeichnen wir die obere bzw. die untere Hälfte eines Doppelvektors mit $\hat{\underline{x}}$ bzw. $\check{\underline{x}}$, also

$$\bar{\underline{x}}_i = \begin{pmatrix} \bar{\underline{c}}_i \\ \bar{\underline{c}}_{i+1} \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{\underline{x}}_i = \bar{\underline{c}}_i\ ,\ \check{\underline{x}}_i = \bar{\underline{c}}_{i+1}\ , \tag{1,66}$$

so läßt sich diese Summe unter Benutzung der Rekursionsformel im periodischen Bereich schreiben als

$$
\begin{aligned}
N &= \sum_{\nu=p+1}^{N} \left\{ \hat{\underline{x}}'_{\nu} \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot \hat{\underline{x}}_{\nu} + 2\, \hat{\underline{x}}'_{\nu} \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \hat{\underline{x}}_{\nu+1} \right\} = \\
&= \sum_{\nu=0}^{N-(p+1)} \left\{ (\underline{\underline{T}}^{\nu}\, \overline{\underline{x}}_{p+1})^{\wedge\prime} \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot (\underline{\underline{T}}^{\nu}\, \overline{\underline{x}}_{p+1})^{\wedge} + \right. \\
&\qquad \left. + 2 (\underline{\underline{T}}^{\nu}\, \overline{\underline{x}}_{p+1})^{\wedge\prime} \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot (\underline{\underline{T}}^{\nu+1}\, \overline{\underline{x}}_{p+1})^{\wedge\prime} \right\}
\end{aligned}
\tag{1,67}
$$

Diese Summe läßt sich weiter auswerten, indem wir das bekannte Transformationsverhalten der Eigenvektoren $\underline{q}_n$ und $\underline{q}_{n+1}$ von $\underline{\underline{T}}$ ausnutzen:

$$
\begin{aligned}
\underline{\underline{T}} \cdot \underline{q}_n &= \tau_n\, \underline{q}_n = e^{-i\varphi}\, \underline{q}_n \\
\underline{\underline{T}} \cdot \underline{q}_{n+1} &= \tau_{n+1}\, \underline{q}_{n+1} = e^{+i\varphi}\, \underline{q}_{n+1} \, .
\end{aligned}
\tag{1,68}
$$

Nun ist
$$
\begin{aligned}
\overline{\underline{x}}_{p+1} &= y_{p+1,n}\, \underline{j} + y_{p+1,n+1}\, \underline{r} = \\
&= \mathrm{Re} \left\{ (y_{p+1,n+1} - i\, y_{p+1,n})\, \underline{q}_{n+1} \right\}
\end{aligned}
\tag{1,69}
$$

und damit
$$
\underline{\underline{T}} \cdot \overline{\underline{x}}_{p+1} = \mathrm{Re} \left\{ (y_{p+1,n+1} - i\, y_{p+1,n})\, e^{+i\varphi}\, \underline{q}_{n+1} \right\} =
$$

$$
= (\underline{r}, \underline{j}) \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{p+1,n+1} \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix} \tag{1,7o}
$$

Analog ist
$$
\underline{\underline{T}}^{\nu}\, \overline{\underline{x}}_{p+1} = (\underline{r}, \underline{j}) \begin{pmatrix} \cos\nu\varphi & \sin\nu\varphi \\ -\sin\nu\varphi & \cos\nu\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{p+1,n+1} \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix} \tag{1,71}
$$

und mit den Additionstheoremen für trigonometrische Funktionen

$$
\underline{\underline{T}}^{\nu+1}\, \overline{\underline{x}}_{p+1} = (\underline{r}, \underline{j}) \begin{pmatrix} \cos\nu\varphi\cos\varphi - \sin\nu\varphi\sin\varphi & \sin\nu\varphi\cos\varphi + \cos\nu\varphi\sin\varphi \\ -\sin\nu\varphi\cos\varphi - \cos\nu\varphi\sin\varphi & \cos\nu\varphi\cos\varphi + \sin\nu\varphi\sin\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{p+1,n+1} \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix}
\tag{1,72}
$$

Damit bedeutet der erste Summand

$$(\underline{\underline{T}}^{\nu} \cdot \underline{\overline{x}}_{p+1})^{\wedge} \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot (\underline{\underline{T}}^{\nu} \cdot \underline{\overline{x}}_{p+1})^{\wedge} = \tag{1,73}$$

$$= (y_{p+1,n+1} \; , \; y_{p+1,n}) \begin{pmatrix} \cos\nu\varphi & -\sin\nu\varphi \\ \sin\nu\varphi & \cos\nu\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\underline{r}} \\ \hat{\underline{j}} \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot (\hat{\underline{r}}, \hat{\underline{j}}) \begin{pmatrix} \cos\nu\varphi & \sin\nu\varphi \\ -\sin\nu\varphi & \cos\nu\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{p+1,n+1} \\ y_{p+1,n} \end{pmatrix}$$

Für den zweiten Summanden erhält man einen analogen Ausdruck, der nach Durchführung der Matrixmultiplikationen etliche Einzelterme liefert.

Setzt man dies in die Normierungsbedingung ein, so sieht man, daß der Zellindex ν nur in Form des Winkels $\nu\varphi$ im Argument trigonometrischer Funktionen vorkommt:

$$N = \sum_{\nu=0}^{N-(p+1)} f\,(\cos\nu\varphi \, , \, \sin\nu\varphi). \tag{1,74}$$

Da diese Funktionen 2π-periodisch sind, kann man den Winkel $\nu\varphi$ jeweils durch den Divisionsrest

$$\alpha_\nu := \nu\varphi \,(\mathrm{mod}\; 2\pi) \tag{1,75}$$

ersetzen, ohne daß sich der Wert der Summe ändert. Desgleichen kann man die Summanden so umnumerieren, daß sie statt nach aufsteigendem ν nach aufsteigendem α_ν geordnet sind, solange N groß, aber endlich ist; der so bestimmte Summationsindex heiße μ.

Diese Umnumerierung erlaubt es nun, die Summe im $\lim(N\to\infty)$ in ein Integral zu überführen. Ist nämlich das Verhältnis φ/π irrational (das ist für fast alle k-Werte φ der Fall, die übrigen spielen wegen der späteren Integration über k als Nullmenge keine Rolle), so liegen die Punkte α_μ für $N\to\infty$ dicht im Intervall $[0, 2\pi]$ (vgl. Arnold [91]).

Teilt man also für hinreichend großes N das Intervall $[0,2\pi]$ in N Teile der Länge $\frac{2\pi}{N}$, so kann man jedem Teilintervall einen Summationsindex μ, $\mu = 1 \ldots N$, zuordnen, so daß α_μ in diesem Intervall liegt. Nun gilt aber (Definition des Riemann'schen Integrals)

$$\lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=1}^{N} f(\alpha_\mu) \cdot \frac{2\pi}{N} = \lim_{N\to\infty} 2\pi \sum_{\mu=1}^{N} f(\alpha_\mu)\,\Delta\alpha = \int_0^{2\pi} f(\alpha)\, d\alpha \qquad (1,76)$$

wo $\Delta\alpha = \frac{1}{N}$. Andererseits gilt für unsere Normierungsbedingung (endlich viele Summationsindizes darf man ändern, also $\lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=0}^{N-(p+1)} \ldots = \lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=1}^{N} \ldots$)

$$\lim_{N\to\infty} N = \lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=1}^{N} f(\alpha_\mu) \qquad (1,77)$$

oder nach Division durch N

$$\lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=1}^{N} f(\alpha_\mu)\, \frac{1}{N} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mu=1}^{N} f(\alpha_\mu)\, \frac{2\pi}{N} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\alpha)\, d\alpha = 1 . \qquad (1,78)$$

Mit diesem Übergang zur Integration lassen sich die einzelnen Summanden, die in der Normierungsbedingung auftreten, leicht auswerten. Es gilt im einzelnen:

$$\begin{aligned} \sum_\nu \cos^2\nu\varphi &\to \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\alpha\, d\alpha = \frac{1}{2} \\ \sum_\nu \sin^2\nu\varphi &\to \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2\alpha\, d\alpha = \frac{1}{2} \\ \sum_\nu \cos\nu\varphi \sin\nu\varphi &\to \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\alpha \cos\alpha\, d\alpha = 0 \end{aligned} \qquad (1,79)$$

Wertet man auf diese Weise die (im limes) unendliche Summe in der Normierungsbedingung aus, so erhält man schließlich als Wert der Normierungskonstanten

(1,8o)

$$c^2 = (y^2_{p+1,n} + y^2_{p+1,n+1}) \left\{ \frac{1}{2} \left[\hat{\underline{r}}' \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot \hat{\underline{r}} + \hat{\underline{i}}' \cdot \underline{\underline{S}}_1 \cdot \hat{\underline{i}} \right] + \right.$$
$$+ \cos\varphi \left[\hat{\underline{r}}' \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \hat{\underline{r}} + \hat{\underline{i}}' \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \hat{\underline{i}} \right] +$$
$$\left. + \sin\varphi \left[\hat{\underline{i}}' \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \hat{\underline{r}} - \hat{\underline{r}}' \cdot \underline{\underline{S}}_2 \cdot \hat{\underline{i}} \right] \right\}$$

wobei
- $y_{p+1,n}$, $y_{p+1,n+1}$ } n-ter bzw. (n+1)-ter Koeffizient des transformierten Startvektors $\underline{y}_{p+1}$
- $\hat{\underline{r}}$, $\hat{\underline{i}}$ } obere Hälfte des Real- bzw. Imaginärteils $\underline{r}$, $\underline{i}$ des n-ten Eigenvektors $\underline{q}_n$ der periodischen TM $\underline{\underline{T}}$
- φ Argument des n-ten Eigenwertes τ_n von $\underline{\underline{T}}$
- $\underline{\underline{S}}_1$, $\underline{\underline{S}}_2$ } Diagonal- bzw. Nebendiagonalblock der Überlappungsmatrix im periodischen Bereich

Für einen normierten Lösungsvektor wäre $c^2 = 1$. Dividieren wir also den berechneten Startvektor $\underline{y}_{p+1}$ durch c, $\underline{y}^{norm}_{p+1} := \underline{y}_{p+1} / c$, so ist der daraus berechnete LCAO-Lösungsvektor

$$\underline{x}^{norm}_{p+1} = \frac{1}{c} \underline{\underline{Q}} \underline{y}_{p+1} = \underline{\underline{Q}} \underline{y}^{norm}_{p+1} \qquad (1,81)$$

korrekt normiert. (Die Bezeichnung "norm" wird im folgenden fortgelassen)

B. Anmerkungen zur praktischen Rechnung

1. Reelle Formulierung der Randbedingungen

Die Transfermatrix ist, so wie wir sie eingeführt haben, eine reelle, aber aufgrund ihrer Konstruktion hochgradig asymmetrische Matrix. Dies hat zur Folge, daß ihre Eigenwerte und Eigenvektoren i.a. zumindest teilweise komplex sind. Weil aber die Transfermatrix und damit auch ihr charakteristisches Polynom reell sind, treten komplexe Eigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren stets als komplex konjugierte Paare auf (vgl. etwa Herstein [92]). Das Auftreten komplexer Eigenvektoren bedingt, daß die aus den Eigenvektoren als Spalten gebildete Matrix $\underline{\underline{Q}}$ und damit auch die Randbedingungsmatrizen $\underline{\underline{M}}_1$, $\underline{\underline{M}}_2$ i.a. komplex sind. Folglich muß auch der transformierte Start-Teilvektor $\underline{x}_{p+1}$, den wir als Lösung des homogenen LGS (wo $\underline{\underline{M}} := \underline{\underline{M}}_1$ außerhalb, $\underline{\underline{M}} := (\underline{\underline{M}}_1, \underline{m}_2^1)$ innerhalb eines Bandes)

$$\underline{\underline{M}} \cdot \underline{x}_{p+1} = \underline{0} \qquad (2,1)$$

suchen, komplex angesetzt werden.

Nun hatten wir als Ausgangspunkt eine reelle Fockmatrix vorliegen und suchen einen reellen LCAO-Lösungsvektor $\underline{c}$, da wir auch reelle Basisfunktionen verwenden. Es wäre daher - auch im Hinblick auf die erforderliche Rechenzeit - wünschenswert, das LGS zur Bestimmung des Startvektors reell formulieren zu können. Dies ist mit folgender Überlegung möglich: Wir haben die Diagonalisierung von $\underline{\underline{T}}$, welche die komplexen Eigenvektoren ins Spiel bringt, zunächst nur deshalb durchgeführt, um - als zweite Randbedingung - solche Anteile des Startvektors $\underline{x}_{p+1}$ explizit gleich Null setzen zu können, die bei weiterem Fortschreiten ins Ketteninnere divergieren würden.

Dazu haben wir den Startvektor $\underline{x}_{p+1}$ zerlegt in einen Anteil, der parallel zu den Eigenvektoren $\underline{q}_1, \ldots, \underline{q}_{n+b}$ mit korrespondierenden Eigenwerten $|\tau_\nu| \leq 1$ verläuft, und einen weiteren Anteil, der zu den

Eigenvektoren $\underline{q}_{n+b+1}, \cdots, \underline{q}_{2n}$ mit zugehörigen Eigenwerten $|\tau_\nu| > 1$ parallel ist und der deshalb gleich Null gesetzt werden muß. Wir haben also den Raum, in dem der Vektor $\underline{x}_{p+1}$ definiert ist, in einen "erlaubten" Anteil, der von den Vektoren $\underline{q}_1 \cdots \underline{q}_{n+b}$ aufgespannt wird, und einen "verbotenen" Teilraum, der von den Vektoren $\underline{q}_{n+b+1} \cdots \underline{q}_{2n}$ erzeugt wird, aufgespalten. Als zweite Randbedingung haben wir dann das Verschwinden der Anteile gefordert, die im verbotenen Teilraum liegen.

Nun ändert es an diesem Sachverhalt nichts, wenn wir innerhalb eines der beiden Teilräume aus den Eigenvektoren $\underline{q}_\nu$ von $\underline{\underline{T}}$ durch Linearkombination eine neue Basis dieses Teilraums bilden. Die Paare $\underline{z}, \underline{z}^*$ konjugiert komplexer Eigenvektoren gehören zu konjugiert komplexen, also betragsmäßig gleichen Eigenwerten. Folglich liegen beide betrachteten Vektoren eines komplex konjugierten Paares entweder im erlaubten oder im verbotenen Teilraum, wir dürfen sie also linear zu neuen Basisvektoren kombinieren. Nun läßt sich aus konjugiert komplexen Vektoren bekanntlich eine reelle Basis bilden, nämlich der Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned} \mathrm{Re}\ \underline{z} &=: \underline{r} = \frac{1}{2}\,(\underline{z} + \underline{z}^*) \\ i\ \mathrm{Im}\ \underline{z} &=: i\underline{j} = \frac{1}{2}\,(\underline{z} - \underline{z}^*) \end{aligned} \qquad (2,2)$$

Der zweite Vektor $i\underline{j}$ ist zwar rein imaginär; da aber der LCAO-Vektor $\underline{x}_{p+1}$ reell gefordert ist, muß der zugehörige Entwicklungskoeffizient ebenfalls rein imaginär sein, so daß sich die beiden imaginären Einheiten aufheben. Insgesamt gelangt man damit zu reellen Basisvektoren Re $\underline{z}$ und Im $\underline{z}$ und zu reellen Entwicklungskoeffizienten.

Wir wollen dies detaillierter untersuchen und nehmen dazu an, die Eigenvektoren $\underline{q}_\nu$ und $\underline{q}_{\nu+1}$ bilden ein komplex konjugiertes Paar:

$$\begin{aligned} \underline{q}_\nu &= \underline{z} = \underline{r} + i\,\underline{j} && \text{wo } \underline{r} = \mathrm{Re}\,\{\underline{z}\} \\ \underline{q}_{\nu+1} &= \underline{z}^* = \underline{r} - i\,\underline{j} && \text{und } \underline{j} = \mathrm{Im}\,\{\underline{z}\} \end{aligned} \qquad (2,3)$$

Aus der Forderung, daß der LCAO-Vektor $\underline{x}_i$ reell sein soll, folgt dann zunächst, daß die zu $\underline{z}$, $\underline{z}^*$ gehörigen Koeffizienten des transformierten Startvektors $\underline{y}_{p+1}$ ebenfalls konjugiert komplex sein müssen

$$\underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{y}_{p+1} = (\ldots, \underline{z}, \underline{z}^*, \ldots) \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ y_{p+1,\nu} \\ y_{p+1,\nu+1} \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} =$$

$$= \ldots + y_{p+1,\nu}\, \underline{z} + y_{p+1,\nu+1}\, \underline{z}^* + \ldots \quad \text{(soll reell sein !)}$$

$$\Rightarrow \quad y_{p+1,\nu+1} = y^*_{p+1,\nu} \tag{2,4}$$

Es sei etwa $y_{p+1,\nu} = a + ib$ und $y_{p+1,\nu+1} = a - ib$. Dann läßt sich die Zerlegung von $\underline{x}_i$ statt nach $\underline{z}$ und $\underline{z}^*$ auch nach $\underline{r}$ und $\underline{i}$ durchführen:

$$\underline{x}_{p+1} = \ldots + y_{p+1,\nu}\, \underline{z} + y^*_{p+1,\nu}\, \underline{z}^* + \ldots =$$

$$= \ldots + (a + ib)(\underline{r} + i\underline{i}) + (a - ib)(\underline{r} - i\underline{i}) + \ldots =$$

$$= \ldots + 2a\,\underline{r} - 2b\,\underline{i} + \ldots =$$

$$= (\ldots, \underline{i}, \underline{r}, \ldots) \cdot \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ -2b \\ 2a \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} =: \underline{\underline{\overline{Q}}}\, \overline{\underline{y}}_{p+1} \tag{2,5}$$

War nun $\underline{q}_\nu = \underline{z}$ ein Eigenvektor von $\underline{\underline{T}}$ zu einem Eigenwert τ mit $|\tau| > 1$ (und mußte folglich $y_{p+1,\nu}$ als zweite Randbedingung gleich Null gesetzt werden), so galt das gleiche für $\underline{q}_{\nu+1} = \underline{z}^*$, weil mit $|\tau|$ auch $|\tau^*| > 1$. Also war auch $y_{p+1,\nu+1}$ gleich Null zu setzen.

Aus $y_{p+1,\nu} = a + ib = 0$ folgt andererseits $a = b = 0$ und damit

$$\overline{y}_{p+1,\nu} = \overline{y}_{p+1,\nu+1} = 0 \tag{2,6}$$

Mit anderen Worten: Verwendet man zur Zerlegung von $\underline{x}_{p+1}$ anstelle der komplexen Eigenvektoren-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ die reelle Matrix $\underline{\underline{\overline{Q}}}$, die aus $\underline{\underline{Q}}$ hervorgeht, indem man Paare komplex konjugierter Eigenvektoren $\underline{z}$, $\underline{z}^*$ resp. durch ihren Real- und Imaginärteil $\underline{r} = \mathrm{Re}\{\underline{z}\}$, $\underline{i} = \mathrm{Im}\{\underline{z}\}$ ersetzt, so sind genau die gleichen Koeffizienten des transformierten Startvektors $\overline{\underline{y}}_{p+1}$ (der aber jetzt rein reell ist), als zweite Randbedingung gleich Null zu setzen wie im komplexen Fall. Die Forderungen der ersten Randbedingung waren ohnehin reell formuliert, da die Blöcke $\underline{\underline{\tilde{A}}}_1$, $\underline{\underline{\tilde{B}}}_1$ der charakteristischen Matrix reell waren. Man kann also in den Randbedingungen die komplexe Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ durch die reell-gepackte Eigenvektor-

Matrix $\underline{\underline{\bar{Q}}}$ ersetzen, ohne daß sich am Formalismus etwas ändert. Man erhält natürlich andere Randbedingungsmatrizen und damit ein anderes, rein reelles homogenes lineares Gleichungssystem zur Bestimmung des rein reellen Vektors $\underline{y}_{p+1}$, aber nach entsprechender Rücktransformation den gleichen LCAO-Vektor $\underline{x}_{p+1}$, der beiden Randbedingungen genügt.

Bezeichnen wir die reellen Randbedingungsmatrizen mit

$$\underline{\underline{\bar{M}}} := (\underline{\underline{\bar{M}}}_1, \underline{\underline{\bar{M}}}_2) := (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1, \underline{\underline{\tilde{B}}}_1) \cdot \underline{\underline{R}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\bar{Q}}} \qquad (2,7)$$

so gilt für die Lösungen des komplexen bzw. reellen LGS

$$\underline{\underline{M}} \cdot \underline{y}_{p+1} = \underline{0} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\underline{\bar{M}}} \cdot \underline{\bar{y}}_{p+1} = \underline{0} \qquad (2,8)$$

daß sie nach Rücktransformation mit der adäquaten Matrix $\underline{\underline{Q}}$ bzw. $\underline{\underline{\bar{Q}}}$ den gesuchten reellen Start-Teilvektor ergeben

$$\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{y}_{p+1} = \underline{\underline{\bar{Q}}} \cdot \underline{\bar{y}}_{p+1} = \underline{x}_{p+1} \qquad (2,9)$$

Bei praktischen Rechnungen werden wir im folgenden anstelle der Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ stets die reell-gepackte Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{\bar{Q}}}$ verwenden und daher auf deren Kennzeichnung mit einem Querstrich verzichten. Das gleiche gilt für die Randbedingungsmatrizen $\underline{\underline{\bar{M}}}_1$, $\underline{\underline{\bar{M}}}_2$ bzw. $\underline{\underline{\bar{M}}}$ sowie für den transformierten Start-Teilvektor $\underline{\bar{y}}_{p+1}$, die wir in Zukunft stets reell formuliert annehmen.

2. Zur Suche nach gebundenen Zuständen

a. Standardisierung der Eigenvektormatrix $\underline{Q}$

Um die gebundenen Zustände zu bestimmen, muß man die diskreten Eigenwerte von $\underline{\underline{F}}$ kennen, und dazu jene Energiewerte λ_i finden, für welche die Determinante der Randbedingungsmatrix $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ verschwindet. Dies ist zwar mathematisch eine eindeutige Bedingung; um aber numerisch solche Energiepunkte näherungsweise bestimmen zu können, ist es erforderlich, daß det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ eine zumindest abschnittweise stetige Funktion der Energie λ ist.

Durch die reelle Formulierung der Randbedingungen ist det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ eine reelle Funktion der Energie, und man vermeidet es, nach Nullstellen einer durch λ parametrisierten Kurve in der komplexen Ebene suchen zu müssen.

Berechnet man nun für ein realistisches System det $\underline{\underline{M}}_1$ in Abhängigkeit von λ unter Verwendung einer Standard-Routine zur Diagonalisierung allgemein-reeller Matrizen, so zeigt sich:

Innerhalb der Bandbereiche ist das Werteverhalten äußerst nervös, es ist kein glatter Verlauf zu erkennen. Außerhalb der Energiebänder ist der Betrag von det $\underline{\underline{M}}_1$ stabiler, aber es kommt auch hier zu Sprüngen, und das Vorzeichen wechselt regellos.
Mit diesen Werten lassen sich Nullstellen im Bandbereich überhaupt nicht und außerhalb nur schwer finden. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in den inneren Freiheitsgraden bei der Definition der Eigenvektormatrix $\underline{Q}$.
Bisher hatten wir diese in folgender Weise festgelegt:
Zunächst wurden die Eigenvektoren nach aufsteigenden Beträgen der zugehörigen Eigenwerte geordnet. Sind die Beträge gleich, so ordnen wir zusätzlich nach aufsteigender Phase der komplexen Eigenwerte. Anschließend

werden die komplex konjugierten Paare $\underline{z}$, $\underline{z}^*$ jeweils durch ihren Real- und Imaginärteil $\underline{r}$, $\underline{i}$ ersetzt, und zwar in der Weise, daß zuerst der Imaginärteil $\underline{i}$ und dann der Realteil $\underline{r}$ aufgeführt wird. Ferner werden die Eigenvektoren normiert.

Obwohl sie also bereits normiert und sortiert sind, gibt es weitere Freiheitsgrade für die Eigenvektoren: Jeder reelle Eigenvektor ist nur bis auf das Vorzeichen, jeder komplexe sogar nur bis auf eine komplexe Phase $\exp\{i\alpha\}$ eindeutig. Die Freiheit in der Wahl der Vorzeichen führt zu Vorzeichenwechseln bei det $\underline{\underline{M}}_1$, jene in der Wahl der Phasen sogar zu Änderungen des Betrages. Letzteres beruht auf der Zerlegung in Real- und Imaginärteil sowie darauf, daß in die Definition der Matrix $\underline{\underline{M}}_1$ einzelne Unterblöcke der Eigenvektormatrix $\underline{\underline{Q}}$ eingehen.

Standard-Diagonalisierungsprogramme verfügen über die genannten inneren Freiheitsgrade in der Regel wie folgt [93]:

Das Vorzeichen reeller Eigenvektoren wird so beibehalten, wie es sich zufällig bei der Iteration ergibt. Die Phase wird so gewählt, daß der größte vorkommende Koeffizient reell wird. Für eine einzelne Diagonalisierung ist dies eine sinnvolle Vereinbarung, denn sie garantiert, daß reelle Eigenvektoren nicht mit einer überflüssigen komplexen Phase belastet werden.

Für unsere Zwecke kommt es hingegen darauf an, eine möglichst stetige reelle Funktion det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ zu erzeugen. Hierzu ist es erforderlich, daß die Eigenvektor - Matrizen $\underline{\underline{Q}}(\lambda_1)$, $\underline{\underline{Q}}(\lambda_2)$ für benachbarte Energiewerte λ_1, λ_2 stetig ineinander übergehen. Wir benötigen also eine Standardisierung der Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$, die stetig in der Energie λ ist.

Wenn nun in Abhängigkeit von der Energie der ursprünglich größte Koeffizient eines komplexen Eigenvektors von einem anderen betragsmäßig überrundet wird, so wählen die Standardprogramme die zugehörige Phase so,

daß nunmehr der neue größte Koeffizient reell wird. Die Folge ist ein Sprung im Phasenwinkel α und damit im Wert von det $\underline{\underline{M}}_1$. Insbesondere zeigt sich bei den komplexen Eigenvektoren zu Eigenwerten mit Betrag 1, daß deren Koeffizienten betragsmäßig alle gleich sind. Aufgrund numerischer Ungenauigkeiten weichen die Beträge natürlich trotzdem geringfügig voneinander ab, so daß - in Abhängigkeit von der Energie λ - bald der eine, bald der andere Koeffizient als "größter" erkannt wird. Dies ist die Ursache für die Unstetigkeit innerhalb der Bänder, denn nur dort treten diese Eigenvektoren mit lauter (fast) gleich großen Koeffizienten auf.

Um nun zu einer stetigen matrixwertigen Funktion $\underline{\underline{Q}}(\lambda)$ zu gelangen, ist zunächst dafür zu sorgen, daß die Phasenwinkel komplexer Eigenvektoren für benachbarte Energiewerte in gleicher Weise gewählt werden. Wir vereinbaren hierfür, daß stets der erste Koeffizient eines komplexen Eigenvektors (nicht der größte) reell gewählt werden soll.
Hierzu sind die vom Programm gelieferten Real- und Imaginärteile $\underline{r}$ und $\underline{j}$ eines komplexen Eigenvektors $\underline{q} = \underline{r} + i\,\underline{j}$ jeweils zu ersetzen durch
$(\alpha = \arctan\{j_1/r_1\})$

$$\begin{aligned} \underline{r}^{\circ} &:= \underline{r}\cos\alpha + \underline{j}\sin\alpha \\ \underline{j}^{\circ} &:= -\underline{r}\sin\alpha + \underline{j}\cos\alpha \end{aligned} \qquad (2,1o)$$

Durch diese Maßnahme werden Sprünge im Betrag von det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ vermieden.

Es bleiben die willkürlichen Vorzeichenwechsel. Um auch diese zu unterdrücken, ist es erforderlich, dafür Sorge zu tragen, daß einander entsprechende Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ für benachbarte Energiewerte stetig ineinander übergehen, daß sie also eher parallel als antiparallel sind (letzteres führt zu einem Vorzeichenwechsel bei det $\underline{\underline{Q}}(\lambda)$ und damit i.a. auch bei det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$). Die wirksamste Methode besteht darin,

daß man jeweils die $\underline{\underline{Q}}$-Matrix des vorhergehenden Energiepunktes λ_{i-1} speichert und dann die Matrizen $\underline{\underline{Q}}(\lambda_{i-1})$ und $\underline{\underline{Q}}(\lambda_i)$ spaltenweise vergleicht. Ist das Skalarprodukt $\underline{q}_\nu(\lambda_{i-1}) \cdot \underline{q}_\nu(\lambda_i)$ positiv, so wird das Vorzeichen beibehalten, ist es negativ, so wird $\underline{q}_\nu(\lambda_i)$ mit (-1) multipliziert.

Da trotz dieser Maßnahmen vereinzelt willkürliche Vorzeichenwechsel auftreten, kann zur Suche nach Nullstellen von det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ nicht wie üblich der Vorzeichenwechsel als Kriterium dienen. Der Suchalgorithmus war vielmehr so zu gestalten, daß er Nullstellen der Betragsfunktion $|\det \underline{\underline{M}}_1(\lambda)|$ zu finden vermag, was natürlich einen höheren Rechenzeitaufwand bedeutet.

b. Diagonalisierbarkeitslücken bei der periodischen Transfermatrix.

Allgemeines zur Diagonalisierbarkeit quadratischer Matrizen.

Unter den im Rahmen der Quantenmechanik auftretenden Matrizen haben zwei spezielle Typen die wohl größte Bedeutung, nämlich die hermitischen und die unitären. Deren besondere Symmetrieeigenschaften garantieren eine Transformierbarkeit auf Diagonalform, dh. sie besitzen stets ein vollständiges System von Eigenvektoren.

Dies ist aber nicht der allgemeine Fall, und es gilt insbesondere nicht notwendig für Transfermatrizen. Daher sollen im folgenden die einschlägigen Tatsachen kurz zusammengefaßt werden; für ausführlichere Darstellungen sei auf die Literatur verwiesen (Zurmühl [94]).

Die Strukturtheorie quadratischer Matrizen wird beherrscht durch den Satz von Cayley-Hamilton, welcher besagt, daß jede n x n - Matrix $\underline{\underline{T}}$ ihr eigenes charakteristisches Polynom

$$p(\lambda) := \det (\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}}) \tag{2,11}$$

zu Null macht; für das Matrixpolynom $p(\underline{\underline{T}})$ gilt also

$$p(\underline{\underline{T}}) = \underline{\underline{0}} \tag{2,12}$$

Das bedeutet insbesondere, daß für jeden n-dimensionalen Vektor $\underline{x}$ gilt

$$p(\underline{\underline{T}}) \cdot \underline{x} = \underline{0} \tag{2,13}$$

Nun läßt sich das Polynom $p(\lambda)$ über den komplexen Zahlen in Linearfaktoren zerlegen; die λ_i stellen dabei die Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ dar

$$p(\lambda) = (\lambda - \lambda_1) \cdot \ldots \cdot (\lambda - \lambda_n) = \prod_{i=1}^{n} (\lambda - \lambda_i) \tag{2,14}$$

Das entsprechende Matrixpolynom hat damit die Form

$$p(\underline{\underline{T}}) = (\underline{\underline{T}} - \lambda_1 \underline{\underline{1}}) \cdot \ldots \cdot (\underline{\underline{T}} - \lambda_n \underline{\underline{1}}) = \prod_{i=1}^{n} (\underline{\underline{T}} - \lambda_i \underline{\underline{1}}) \tag{2,15}$$

Solange alle Eigenwerte λ_i verschieden sind, hat jeder einzelne Faktor $(\underline{\underline{T}} - \lambda_i \underline{\underline{1}})$ den Rang n-1, das lineare Gleichungssystem

$$(\underline{\underline{T}} - \lambda_i \underline{\underline{1}}) \underline{x} = \underline{0} \tag{2,16}$$

liefert folglich einen Eigenvektor, und weil das Produkt aller n Faktoren jeden Vektor $\underline{x}$ auf den Nullvektor abbildet, müssen die n Eigenvektoren in ihrer Gesamtheit eine Basis des n-dimensionalen Raumes bilden. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind also stets linear unabhängig.

Mithin läßt sich die aus den Eigenvektoren gebildete Matrix $\underline{\underline{Q}}$ invertieren und damit $\underline{\underline{T}}$ diagonalisieren:

$$\underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{\tau}} \qquad (2,17)$$

ist eine Diagonalmartix.

Anders ist die Situation im Falle entarteter Eigenwerte. Jetzt treten im Matrixpolynom $p(\underline{\underline{T}})$ höhere Potenzen einzelner Faktoren auf, entsprechend dem Entartungsgrad eines Eigenwertes λ_i.

$$p(\underline{\underline{T}}) = \prod_{i=1}^{m} (\underline{\underline{T}} - \lambda_i \underline{\underline{1}})^{k_i} \qquad (2,18)$$

wobei m die Zahl der verschiedenen Eigenwerte bedeutet, und die Summe aller Exponenten k_i natürlich wieder n ist. Nun gibt es zunächst mindestens m linear unabhängige Eigenvektoren, entsprechend der Zahl der verschiedenen Eigenwerte. Um zu einem vollständigen System von n Eigenvektoren zu kommen, wäre es erforderlich, daß bei einem k-fach entarteten Eigenwert λ die Matrix $(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}})$ jeweils den Rang n-k, das zugehörige homogene lineare Gleichungssystem

$$(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}}) \cdot \underline{x} = \underline{0} \qquad (2,19)$$

also k linear unabhängige Lösungen hat. Dies kann der Fall sein, muß aber nicht. Der Satz von Cayley-Hamilton garantiert nur, daß die k-te Potenz der charakteristischen Matrix den entsprechenden Rangabfall hat. M.a.W., das lineare Gleichungssystem

$$(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}})^{k} \cdot \underline{x} = \underline{0} \qquad (2,2o)$$

hat in der Tat k linear unabhängige Lösungen.

Es gibt auch in dem Falle, daß keine Basis aus Eigenvektoren existiert, eine besondere Basis. Betrachten wir nämlich die Folge homogener linearer Gleichungssysteme

$$
\begin{aligned}
(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}}) \cdot \underline{x} &= \underline{0} \\
(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}})^2 \cdot \underline{x} &= \underline{0} \\
&\vdots \\
(\underline{\underline{T}} - \lambda \underline{\underline{1}})^k \cdot \underline{x} &= \underline{0}
\end{aligned}
\qquad (2,21)
$$

so wissen wir, daß spätestens das letzte System k linear unabhängige Lösungen hat. Je höher die Potenz der charakteristischen Matrix ist, desto größer wird der Rangabfall und damit die Zahl der Lösungen, bis die Zahl von k linear unabhängigen Lösungen erreicht ist.

Man bezeichnet nun diejenigen Vektoren, die beim Übergang von der i-ten zur (i+1)-ten Potenz hinzukommen, als Hauptvektoren (i+1)-ter Stufe. Die gewöhnlichen Eigenvektoren ordnen sich in dieses Konzept als Hauptvektoren erster Stufe ein. Mit Hilfe der Hauptvektoren höherer Stufe kann eine nicht-diagonalisierbare Matrix auf die sog. Jordan-sche Normalform transformiert werden. Eine Diagonalisierung ist aber nicht möglich.

Gibt es nämlich zu einem k-fach entarteten Eigenwert nicht k linear unabhängige Eigenvektoren, so enthält die Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ einige Eigenvektoren mehrfach, hat also den gleichen Vektor in verschiedenen Spalten. Damit ist sie singulär, ihre Inverse existiert nicht, und eben diese bräuchte man, um die Diagonalform

$$\underline{\underline{\gamma}} = \underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{Q}} \qquad (2,22)$$

zu bilden.

Auswirkung auf den Transfermatrix-Formalismus

Der beschriebene Transfermatrix-Formalismus setzt die Diagonalisierbarkeit der periodischen Transfermatrix voraus; ist diese nicht gegeben, so bricht er in dieser Form zusammen. Nun wies bereits Biczo [58] darauf hin, daß $\underline{\underline{T}}$ an den Bandkanten nicht diagonalisierbar sei, und postulierte darauf aufbauend die Existenz "intermediärer elektronischer Zustände" [62 - 65, 67 - 70] für endlich ausgedehnte Systeme.

Tatsächlich kommen Diagonalisierbarkeitslücken für $\underline{\underline{T}}$ noch weit häufiger vor, und zwar mindestens an allen Energiepunkten, welche Grenzen von Komplexitätsbereichen der Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ sind (die Bänder sind ja spezielle Komplexitätsbereiche). Dies läßt sich durch eine einfache Stetigkeitsüberlegung zeigen:
Gehen wir mit der Energie λ vom Innern eines Komplexitätsbereiches an dessen Rand, so haben die beiden konjugiert komplexen Eigenwerte stets den gleichen Realteil, der sich stetig mit λ ändert, während ihre entgegengesetzt gleichen Imaginärteile stetig gegen Null gehen. Genau am Rande des Komplexitätsbereichs ist der Imaginärteil gleich Null, wir haben folglich zwei gleiche, also entartete, reelle Eigenwerte, die sich erst im weiteren Verlauf der Energie wieder auseinanderentwickeln. Das exakt gleiche Verhalten zeigen auch die zugehörigen komplex konjugierten Eigenvektoren: ihre Realteile sind jeweils gleich, während ihre Imaginärteile stetig gegen Null gehen. Genau am Rande des Komplexitätsbereichs gibt es zu den zwei degenerierten reellen Eigenwerten also zwei gleiche reelle Eigenvektoren, und damit ist $\underline{\underline{T}}$ dort nicht diagonalisierbar.

Die Standard-Diagonalisierungs-Programme behandeln solche Fälle insofern korrekt, als sie in der Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ den entarteten Eigenvektor mehrfach aufführen. Die Matrix $\underline{\underline{Q}}$ ist damit singulär.

Wir wollen nun die praktischen Auswirkungen dieses Sachverhalts untersuchen.

Lassen wir den Spezialfall der Bandkanten, wo sich die Zahl der komplexen Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ nur um 2 ändert, einmal außer acht, so hatten wir gesehen, daß komplexe Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ in Abhängigkeit von der Energie i.a. als Quadrupel auftreten bzw. verschwinden. An den Grenzen solcher Komplexitätsbereiche treten somit jeweils zwei Paare reell-gleicher Eigenvektoren auf, von denen einer in der linken, der andere in der rechten Hälfte der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ steht (weil die Eigenvektoren nach den Beträgen der Eigenwerte geordnet sind), also

$$\underline{\underline{Q}} = \underset{\uparrow\ \nu}{(\ \ldots\ \underline{q}\ \underline{q}\ \ldots\ \vdots\ \ldots\ \underset{\uparrow\ (n-\nu)}{\underline{p}\ \underline{p}}\ \ldots\ )} \tag{2,23}$$

Zerlegt man die Matrix $\underline{\underline{Q}}$ in Blöcke gemäß

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{Q}}_1 & \underline{\underline{Q}}_2 \\ \underline{\underline{Q}}_3 & \underline{\underline{Q}}_4 \end{pmatrix} \tag{2,24}$$

so sieht man, daß auch jede der Teilmatrizen $\underline{\underline{Q}}_1 \ldots \underline{\underline{Q}}_4$ einzeln singulär ist. Die Teilmatrizen $\underline{\underline{Q}}_1$ und $\underline{\underline{Q}}_3$ sind aber Bestandteile der Randbedingungsmatrix $\underline{\underline{M}}_1$ (die Matrix $\underline{\underline{R}}^{-1}$ wird analog wie $\underline{\underline{Q}}$ in vier Blöcke zerlegt):

$$(\underline{\underline{M}}_1,\ \underline{\underline{M}}_2) = (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1,\ \underline{\underline{\tilde{B}}}_1) \cdot \underline{\underline{R}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}} = \tag{2,25}$$

$$=: (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1,\ \underline{\underline{\tilde{B}}}_1) \cdot \begin{pmatrix} \underline{\underline{R}}_1 & \underline{\underline{R}}_2 \\ \underline{\underline{R}}_3 & \underline{\underline{R}}_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{\underline{Q}}_1 & \underline{\underline{Q}}_2 \\ \underline{\underline{Q}}_3 & \underline{\underline{Q}}_4 \end{pmatrix} =$$

$$= (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_1 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_3\ ,\ \underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_2 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_4) \cdot \begin{pmatrix} \underline{\underline{Q}}_1 & \underline{\underline{Q}}_2 \\ \underline{\underline{Q}}_3 & \underline{\underline{Q}}_4 \end{pmatrix} =$$

$$= ([\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_1 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_3] \cdot \underline{\underline{Q}}_1 + [\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_2 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_4] \cdot \underline{\underline{Q}}_3\ ,$$

$$[\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_1 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_3] \cdot \underline{\underline{Q}}_2 + [\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_2 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_4] \cdot \underline{\underline{Q}}_4\ )$$

Werden also $\underline{\underline{Q}}_1$ und $\underline{\underline{Q}}_3$ singulär, so auch

$$\underline{\underline{M}}_1 = [\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_1 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_3] \cdot \underline{\underline{Q}}_1 + [\underline{\underline{\tilde{A}}}_1 \underline{\underline{R}}_2 + \underline{\underline{\tilde{B}}}_1 \underline{\underline{R}}_4] \cdot \underline{\underline{Q}}_3 \tag{2,26}$$

Die Diagonalisierbarkeitslücken von $\underline{\underline{T}}(\lambda)$ führen also ebenfalls zu Nullstellen der Funktion det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$, ohne daß dies etwas mit dem Auftreten lokalisierter Zustände zu tun hätte.

Bei der Suche nach gebundenen Zuständen sind also solche Nullstellen von det $\underline{\underline{M}}_1(\lambda)$ zu verwerfen, die an den Rändern von Komplexitätsbereichen auftreten bzw. die gleichzeitig Nullstellen von det $\underline{\underline{Q}}(\lambda)$ sind. Da $\underline{\underline{T}}$ nur für diskrete λ-Werte nicht diagonalisierbar ist, ist ein zufälliges Zusammenfallen einer Diagonalisierbarkeitslücke mit einem lokalisierten Zustand extrem unwahrscheinlich. Da weiterhin die Lage der Diagonalisierbarkeitslücken nur von der periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ abhängt, die der gebundenen Zustände dagegen auch von der Art der Randstörung, so ließe sich eine solche Entartung durch eine kleine Änderung der Randstörung auflösen.

Um den Formalismus exakt auch auf Diagonalisierbarkeitslücken auszuweiten, müßte man die Matrix $\underline{\underline{T}}$ an solchen Punkten auf Jordan'sche Normalform bringen (Einzelheiten siehe Zurmühl [94]).
Die Transformationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ enthielte dann als Spalten eine Basis aus Eigenvektoren und Hauptvektoren höherer Stufe. Bei den zweiten Randbedingungen müßte man zusätzlich fordern, daß im transformierten Startvektor $\underline{y}_{p+1}$ alle Koeffizienten verschwinden, die sich auf Hauptvektoren höherer Stufe beziehen, auch wenn der zugehörige Eigenwert betragsmäßig kleiner als 1 ist, weil solche Koeffizienten bei wiederholter Anwendung von $\underline{\underline{T}}$ asymptotisch mindestens linear wachsen und daher im Modell der halbunendlichen Kette auch divergieren.

3. Analyse numerischer Fehler

a. Fehlerabschätzung für numerische Matrixmultiplikationen

Die TM-Methode basiert wesentlich auf Matrix-Rekursionsformeln der Form $\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}}_{i+1}\,\underline{x}_i$. (2,27)

Dabei ist es für eine Rekursionsmethode kennzeichnend, daß diese Formeln wiederholt hintereinander angewandt werden müssen, wobei jeder Rechenschritt das Ergebnis des vorhergehenden als Eingabedaten verwendet. Die numerische Zuverlässigkeit hängt daher entscheidend von der Genauigkeit ab, mit der die einzelnen Teilschritte im Rechner bearbeitet werden, da im Laufe der Rekursion jeder neue Rechenvorgang bereits eingangsseitig mit allen vorhergehenden Rechenfehlern belastet ist.

Sofern es keine Handhabe für Korrekturen zwischen den einzelnen Rechenschritten gibt, muß man also damit rechnen, daß die numerischen Fehler mit der Zahl der erforderlichen Rekursionsschritte anwachsen, und zwar im ungünstigsten Falle - wie wir zeigen werden - exponentiell. Wir werden im folgenden sehen, daß für die Rekursionsformeln im periodischen Bereich eine Zwischenkorrektur möglich ist, nicht aber im gestörten Randbereich.

Zunächst soll ein einzelner Rekursionsschritt, also eine Matrixmultiplikation der Form $\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}}_{i+1}\,\underline{x}_i$ betrachtet werden.

Um die Beeinflussung des Rechenergebnisses durch numerische Fehler zu beurteilen, muß man berücksichtigen, daß es sich im Falle von Matrixmultiplikationen um zusammengesetzte arithmetische Operationen handelt, die Multiplikationen und Additionen umfassen.

Reelle Zahlen werden rechnerintern in halblogarithmischer Darstellung bearbeitet, d.h. jede dargestellte Zahl enthält als Information neben dem Vorzeichen [95]

1. eine Folge gültiger Ziffern von bestimmter, fester Länge (Mantisse) (bei der Cyber 845 nach Herstellerangabe mindestens 14 signifikante Stellen)
2. einen Exponentialfaktor, der die dezimale Wertigkeit der ersten Ziffer der Mantisse angibt.

Dies hat zur Folge, daß Zahlen unterschiedlicher Größenordnung im Rahmen der festgelegten Länge der gültigen Ziffernfolge und der erlaubten Grenzen für den Exponentialfaktor zwar korrekt multipliziert werden, daß aber bei der Addition zweier Zahlen, deren Größenordnung um mehr als die Länge der gültigen Ziffernfolge differiert, die kleinere einfach verschwindet.

Beispielsweise ergibt sich bei 14 signifikanten Ziffern die Addition

$$1\cdot10^{15} + 1 = 1\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0 = 1\cdot10^{15}$$
$$+ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 1$$
$$= 1\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,0\,1$$

Obwohl die Rechenanlage also Zahlen in Größenordnungen von etwa 10^{200} bis 10^{-200} verarbeiten kann, liegt die Genauigkeit bei Additionen infolge der endlichen dargestellten Ziffernfolge nur bei höchstens 10^{-15} vom größten (!) auftretenden Summanden.

Umgekehrt beinhaltet natürlich jede so dargestellte Zahl einen zufälligen Fehler in der Größenordnung von 10^{-15} des eigentlichen Wertes, denn die Addition beliebiger Zahlen, die um mindestens 10^{15} kleiner sind als die dargestellte Zahl, ändert an der rechnerinternen Darstellung nichts. Jede im Rechner dargestellte Zahl x läßt sich also theoretisch zerlegen in

$$x = x^{o} + \Delta x \qquad \text{wo} \quad \Delta x/x^{o} \sim 10^{-15}. \tag{2,28}$$

Dabei soll x^{o} den exakten, x den durch die endliche Ziffernfolge verfälschten rechnerinternen Zahlenwert bedeuten.

Führt man beispielsweise die Operation 1:3 durch, so ist

$$x^{\circ} = \frac{1}{3} = 0.\overline{3}$$

$$x = 0.333333333333330 \quad \text{(keine weiteren Ziffern dargestellt, also math. mit Nullen aufgefüllt)}$$

$$x = 0.\overline{3} \cdot 10^{-15}$$

Wir wollen den Quotienten $F_r = \Delta x/x^{\circ}$ als relativen Fehler, seinen Kehrwert $G_r = x^{\circ}/\Delta x$ als relative Genauigkeit bezeichnen. Umfaßt die Mantisse einer Zahldarstellung g gültige Ziffern, so gilt (bei Verwendung des Dezimalsystems) für

$$F_r = \Delta x/x^{\circ} \sim 10^{-(g+1)} \qquad (2,29)$$

Hierbei ist die Zahl g der gültigen Ziffern im günstigsten Falle durch die Zahl z der intern dargestellten Ziffern gegeben; in der Praxis ist sie durch vorhergehende Rundungsfehler in der Regel kleiner, also $g \leq z$. Aus alldem folgt nun: Wächst der relative Fehler $\Delta x/x^{\circ}$ im Laufe arithmetischer Operationen auf das etwa 10^{15}-fache seines Anfangswertes, so ist das resultierende Rechenergebnis völlig unsignifikant, da der Fehler die Größenordnung der zu berechnenden Zahlenwerte erreicht hat.

Bei Operationen mit einer einzelnen Zahl x ist dies i.a. nicht zu befürchten, da dargestellte Zahl und Fehler simultan um den gleichen Faktor anwachsen, so daß die Differenz der Größenordnungen und damit die Genauigkeit, also die gültige Ziffernfolge, erhalten bleiben.

Völlig anders ist die Situation aber bei Vektoren $\underline{x}$, die mit einer Matrix $\underline{\underline{T}}$ multipliziert werden, da hier einzelne additive Komponenten, als deren Summe der Vektor $\underline{x}$ dargestellt werden kann, entsprechend den Eigenwerten von $\underline{\underline{T}}$ ein völlig unterschiedliches Wachstumsverhalten aufweisen können. Wir wollen dies im folgenden analysieren und werden dabei zeigen, daß die Genauigkeit bei einer einzelnen Matrixmultiplikation in dem Maße abnimmt, in dem die Beträge der Eigenwerte der Matrix größenordnungsmäßig differieren. Ebenso wie eine einzelne Zahl x ist natürlich jeder dargestellte Vektor $\underline{x}$ mit einem zufälligen Fehlervektor $\Delta \underline{x}$ behaftet, dessen Koeffizienten einzeln die entsprechen-

de Größenordnung von 10^{-15} relativ zu den exakten Koeffizienten haben:

$$\underline{x} = \underline{x}^{o} + \Delta \underline{x} \qquad \text{wobei} \quad \Delta x_\nu / x_\nu^{o} \sim 10^{-15}. \tag{2,30}$$

Es soll nun untersucht werden, wie sich der relative Fehler fortpflanzt, wenn wir einen Vektor $\underline{x}_{i+1}$ aus $\underline{x}_i$ durch Matrixmultiplikation mit $\underline{\underline{T}}$ berechnen; die Dimension der Vektoren sei n.

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}} \cdot \underline{x}_i = \underline{\underline{T}} \cdot \underline{x}_i^{o} + \underline{\underline{T}} \cdot \Delta \underline{x}_i . \tag{2,31}$$

Wir wollen hier nur die Auswirkung des Fehlers $\Delta \underline{x}_i$ im Ausgangsvektor $\underline{x}_i$ untersuchen; selbstverständlich ist auch $\underline{x}_{i+1}$ wieder mit einem eigenen numerischen Rundungsfehler behaftet, und das gleiche gilt für die Matrixelemente von $\underline{\underline{T}}$; dies spielt aber für die folgende Analyse keine Rolle.

Wir nehmen ferner an, daß die Koeffizienten des Vektors $\underline{x}_i$ auf 14 Stellen korrekt gegeben sind, also den rechnerintern kleinstmöglichen relativen Fehler von $F_r \sim 10^{-15}$ haben. Die Matrix $\underline{\underline{T}}$ sei diagonalisierbar, ihre Eigenvektoren seien $\underline{q}_1 \ldots \underline{q}_n$, ihre zugehörigen Eigenwerte, nach Beträgen geordnet, $\tau_1, \ldots, \tau_n$, wobei $|\tau_1| \leq \ldots \leq |\tau_n|$

Es gelte jeweils $\underline{\underline{T}} \cdot \underline{q}_\nu = \tau_\nu \, \underline{q}_\nu \qquad (\nu = 1 \ldots n)$ (2,32)

Die Vektoren $\underline{x}_i^{o}$ und $\Delta \underline{x}_i$ lassen sich dann als Linearkombination der Vektoren $\underline{q}_1 \ldots \underline{q}_n$ schreiben

$$\underline{x}_i^{o} = y_1 \underline{q}_1 + \ldots + y_n \underline{q}_n = \sum_\nu y_\nu \underline{q}_\nu \tag{2,33}$$

$$\Delta \underline{x}_i = \Delta y_1 \underline{q}_1 + \ldots + \Delta y_n \underline{q}_n = \sum_\nu \Delta y_\nu \underline{q}_\nu$$

Damit schreibt sich $\underline{x}_i = \underline{x}_i^{o} + \Delta \underline{x}_i$ als

$$\underline{x}_i = (y_1 + \Delta y_1) \underline{q}_1 + \ldots = \sum_\nu (y_\nu + \Delta y_\nu) \underline{q}_\nu \tag{2,34}$$

Multiplizieren wir nun mit $\underline{\underline{T}}$ und berücksichtigen, daß die $\underline{q}_\nu$ jeweils Eigenvektoren zum Eigenwert τ_ν sind, so erhalten wir

$$\underline{x}_{i+1} = \sum_\nu (y_\nu + \Delta y_\nu) \underline{\underline{T}} \cdot \underline{q}_\nu = \sum_\nu (y_\nu + \Delta y_\nu) \tau_\nu \underline{q}_\nu = \tag{2,35}$$

$$= \sum_\nu (\tau_\nu y_\nu) \underline{q}_\nu + \sum_\nu (\tau_\nu \Delta y_\nu) \underline{q}_\nu =: \underline{x}_{i+1}^{o} + \Delta \underline{x}_{i+1}$$

Jede Koordinate $x_{i+1,\mu}$ des Vektors $\underline{x}_{i+1}$ läßt sich also als Summe schreiben, wobei jeweils der größte auftretende Summand den Bereich von Dezimalstellen festlegt, die im Computer dargestellt werden.

$$x_{i+1,\mu} = \sum_\nu (\tau_\nu y_\nu) \, q_{\nu,\mu} + \sum_\nu (\tau_\nu \Delta y_\nu) \, q_{\nu,\mu} \tag{2,36}$$

Die relativen Fehler der Koeffizienten y_ν liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der Koeffizienten $x_{i,\mu}$, da es sich nur um eine Zerlegung des Vektors $\underline{x}_i$ handelt

$$\Delta y_\nu / y_\nu^\circ \sim \Delta x_{i,\mu} / x_{i,\mu}^\circ \sim 10^{-15} \qquad (2,37)$$

Um nun abzuschätzen, wie sich der relative Fehler durch die Matrixmultiplikation ändert, nehmen wir einmal den ungünstigsten Fall an: Es sei

$$\begin{aligned} \underline{x}_i^\circ &= \text{const.} \cdot \underline{q}_1 = y_1 \underline{q}_1 \\ \Delta \underline{x}_i &= \text{const.} \cdot \underline{q}_n = \Delta y_n \underline{q}_n \end{aligned} \qquad (2,38)$$

Das bedeutet, daß die signifikanten Ziffern mit dem betragsmäßig kleinsten vorkommenden Eigenwert $\tau_{min} := \tau_1$, die Fehler dagegen mit dem betragsmäßig größten Eigenwert $\tau_{max} := \tau_n$ multipliziert werden, also die maximal mögliche Verstärkung des Gewichts der Fehler gegenüber den korrekten Werten.

In diesem Falle gilt:

$$\underline{x}_{i+1} = \tau_{min}\ y_1 \underline{q}_1 + \tau_{max} \Delta y_n \underline{q}_n . \qquad (2,39)$$

Daraus folgt für den (relativen) Fehler

$$\left| \frac{\Delta x_{i+1,\mu}}{x_{i+1,\mu}^\circ} \right| = \left| \frac{\tau_{max} \Delta y_n \ q_{n,\mu}}{\tau_{min}\ y_1\ q_{1,\mu}} \right| \sim \left| \frac{\tau_{max}\ \Delta y_n}{\tau_{min}\ y_1} \right| \sim \frac{|\tau_{max}|}{|\tau_{min}|}\ 10^{-15} \qquad (2,40)$$

Mit anderen Worten: Im ungünstigsten Falle wächst der relative Fehler bei einer einzelnen Matrixmultiplikation um einen Faktor, welcher dem betragsmäßigen Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Eigenwert der betrachteten Matrix entspricht, bzw. die relative Genauigkeit sinkt auf den Kehrwert dieses Verhältnisses.

Der numerisch günstigste Fall liegt vor, wenn die Verhältnisse gerade umgekehrt sind, wenn also

$$\begin{aligned} \underline{x}_i^\circ &= \text{const.} \cdot \underline{q}_n = y_n \underline{q}_n \\ \Delta \underline{x}_i &= \text{const.}\ \underline{q}_1 = \ y_1 \underline{q}_1 \end{aligned} \qquad (2,41)$$

Nun werden die korrekten Werte mit dem größten, die Fehler dagegen mit dem kleinsten vorkommenden Eigenwert multipliziert, die rel. Genauigkeit bleibt also erhalten (verbessern kann sie sich aufgrund der festen

Länge der rechnerinternen Ziffernfolge nicht).

Bei praktischen Rechnungen muß man daher mit einer Fehlerfortpflanzung rechnen, die zwischen diesen Grenzfällen liegt. Der relative Fehler multipliziert sich also mit einem Faktor f, für den gilt

$$1 \leq f \leq \frac{|\tau_{max}|}{|\tau_{min}|} \tag{2,42}$$

Wo innerhalb dieses Intervalls f im Einzelfall liegt, hängt nicht von der Matrix $\underline{\underline{T}}$, sondern nur von dem Vektor $\underline{x}$ und dessen zufälligen Rundungsfehler $\Delta \underline{x}$ ab. Dagegen ist das Verhältnis $|\tau_{max} / \tau_{min}|$ eine charakteristische Kenngröße für das numerische Verhalten der Matrix $\underline{\underline{T}}$.

War also ein Vektor $\underline{x}$ ursprünglich mit einem relativen Fehler $F_r^{(i)}$ behaftet, so gilt für den relativen Fehler des Ergebnisvektors nach einer einzelnen Matrixmultiplikation

$$F_r^{(i+1)} \leq \frac{|\tau_{max}|}{|\tau_{min}|} F_r^{(i)} \tag{2,43}$$

Als nächstes soll die Auswirkung aufeinanderfolgender Rekursionsschritte, also die wiederholte Multiplikation mit Matrizen, untersucht werden. Um den möglichen Zuwachs des relativen Fehlers nach oben abzuschätzen, betrachten wir wieder den ungünstigsten Fall. Dieser liegt dann vor, wenn die jeweils zum betragsmäßig größten bzw. kleinsten Eigenwert gehörigen Eigenvektoren der in Rede stehenden Matrizen parallel sind. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn wiederholt mit der gleichen Matrix multipliziert wird, und es ist näherungsweise auch dann erfüllt, wenn sich die Matrizen nur sehr wenig unterscheiden.

Nehmen wir also an, ein vorgegebener Vektor $\underline{x}$, der mit einem gewissen Fehlervektor $\Delta \underline{x}$ behaftet ist, werde nacheinander mit den Matrizen $\underline{\underline{T}}_1$ und $\underline{\underline{T}}_2$ multipliziert, wobei letztere ein Paar gemeinsamer Eigenvektoren $\underline{q}_1$, $\underline{q}_n$ besitzen, welche die Eigenschaft haben, daß

$$\begin{aligned} \underline{\underline{T}}_1 \, \underline{q}_1 &= \tau_{min}^{(1)} \, \underline{q}_1 & \qquad \underline{\underline{T}}_2 \, \underline{q}_1 &= \tau_{min}^{(2)} \, \underline{q}_1 \\ \underline{\underline{T}}_1 \, \underline{q}_n &= \tau_{max}^{(1)} \, \underline{q}_n & \qquad \underline{\underline{T}}_2 \, \underline{q}_n &= \tau_{max}^{(2)} \, \underline{q}_n \end{aligned} \tag{2,44}$$

Setzen wir dann wieder den ungünstigsten Fall für die korrekten und die Fehlerkomponenten an

$$\begin{aligned} \underline{x}_i^{\circ} &= y_1 \, \underline{q}_1 \\ \Delta \, \underline{x}_i &= \Delta \, y_n \, \underline{q}_n \end{aligned} \tag{2,45}$$

so erhalten wir für den Ergebnisvektor nach zweimaliger Matrixmultiplikation:

$$\begin{aligned} \underline{x}_{i+2} &= \underline{\underline{T}}_2 \cdot \underline{\underline{T}}_1 \cdot \underline{x}_i = \underline{\underline{T}}_2 \cdot \underline{\underline{T}}_1 \cdot (\underline{x}_i^{\circ} + \Delta \, \underline{x}_i) = \\ &= \underline{\underline{T}}_2 \cdot \underline{\underline{T}}_1 \, (y_1 \, \underline{q}_1 + \Delta \, y_n \, \underline{q}_n) = \\ &= \underline{\underline{T}}_2 \cdot (\tau_{min}^{(1)} \, y_1 \, \underline{q}_1 + \tau_{max}^{(1)} \, \Delta \, y_n \, \underline{q}_n) = \\ &= \tau_{min}^{(2)} \, \tau_{min}^{(1)} \, y_1 \underline{q}_1 + \tau_{max}^{(2)} \, \tau_{max}^{(1)} \, \Delta \, y_n \, \underline{q}_n \\ &=: \underline{x}_{i+2}^{\circ} + \Delta \, \underline{x}_{i+2} \end{aligned} \tag{2,46}$$

Für den relativen Fehler, mit dem die μ -te Komponente des Ergebnisvektors behaftet ist, gilt dann

$$F_r = \frac{\Delta x_{i+2,\mu}}{x^{\circ}_{i+2,\mu}} \sim \frac{|\tau_{max}^{(2)}|}{|\tau_{min}^{(2)}|} \cdot \frac{|\tau_{max}^{(1)}|}{|\tau_{min}^{(1)}|} \cdot \frac{\Delta y_n}{y_1} \tag{2,47}$$

Im ungünstigsten Falle multiplizieren sich bei wiederholter Matrixmultiplikation die jeweiligen charakteristischen Zuwachsfaktoren für den relativen Fehler. Das hat zur Folge, daß der relative Fehler in diesem Falle exponentiell mit der Zahl der durchgeführten Matrixmultiplikationen wächst, denn mit

$$f_{min} := \min_i \left\{ \frac{|\tau_{max}^{(i)}|}{|\tau_{min}^{(i)}|} \right\} \qquad \text{(i=Index der Matrizen)} \tag{2,48}$$

gilt nach m-maliger Matrixmultiplikation für den gesamten Zuwachsfaktor f_{ges} des relativen Fehlers

$$f_{ges} = \prod_{i=1}^{m} \left| \frac{\tau_{max}^{(i)}}{\tau_{min}^{(i)}} \right| \geq \prod_{i=1}^{m} f_{min} = (f_{min})^m \tag{2,49}$$

b. Abschätzung der tatsächlichen Fehlerfortpflanzung

Die bisherigen Überlegungen zur numerischen Stabilität sind insofern unbefriedigend, als sie nur eine Aussage über den jeweils günstigst- bzw. ungünstigst-möglichen Fall machen und dazwischen ein weites Feld von Möglichkeiten offenlassen. Wünschenswert wäre daher zusätzlich eine genauere Abschätzung, wo zwischen den beiden Extremfällen der Fehler wahrscheinlich zu erwarten ist. Dies würde zumindest eine ungefähre Vorhersage der Anzahl gestörter Randzellen ermöglichen, die sich korrekt rechnen lassen.

Um zu einer sinnvollen Abschätzung zu gelangen, sind einige zusätzliche Annahmen nötig: Wir wollen uns auf Kontinuumszustände und Multiplikationen mit periodischen Transfermatrizen beschränken (was dem idealen Kettenende mit nur formal als gestört gerechneten Randzellen entspricht.)

Betrachten wir also die Lösungsvektoren von Kontinuumszuständen. Da es sich um delokalisierte Zustände handelt, ist es sinnvoll anzunehmen (und wird durch Rechenergebnisse bestätigt, siehe rechten Teil von Tab. 2.21), daß die oszillierenden Anteile dominieren. Diese multiplizieren sich bei Anwendung der periodischen Transfermatrix mit Eigenwerten vom Betrag 1. Der korrekte Lösungsvektor multipliziert sich also nicht - wie im ungünstigsten Falle - fortlaufend mit τ_{min}, sondern im wesentlichen mit Eins.

Dagegen existiert über den Fehlervektor $\Delta \underline{x}$ keine Information. Es ist daher sinnvoll anzunehmen, daß jede seiner transformierten Komponenten $y_{i,\nu}$ in der Größenordnung 10^{-15} liegt. Das gilt also insbesondere auch für jenen Anteil, der sich bei Anwendung von $\underline{\underline{T}}$ mit τ_{max} multipliziert. Für den Fehlervektor ist also die Annahme des ungünstigsten Falles gerechtfertigt.

Mit diesen Annahmen hat der Fehlerfortpflanzungsfaktor f den Wert

$$f \sim |\tau_{max}| / 1 = |\tau_{max}| \qquad (2,5o)$$

(anstelle des ungünstigsten Wertes $|\tau_{max} / \tau_{min}| = |\tau_{max}|^2$).
Damit läßt sich die folgende Voraussage über die numerische Stabilität treffen:
Rechnet man das ideale Kettenende, wobei man n_p Randzellen formal als gestört behandelt, so ist mit numerischer Instabilität bei den Kontinuumszuständen zu rechnen, sobald

$$|\hat{\tau}_{max}|^{n_p} \gtrsim 10^{15} \quad \text{oder} \quad n_p \gtrsim 15 / \lg(\hat{\tau}_{max}) \qquad (2,51)$$

wo $\hat{\tau}_{max}$ das größte in den Bandbereichen auftretende τ_{max} (E) bedeutet. Für relaxierte Randzellen oder gebundene Zustände gelten die für den korrekten Vektor $\underline{x}^o$ gemachten Annahmen nicht, aber die Abschätzung kann auch in diesen Fällen als Anhaltspunkt dienen; im Zweifel ist mit einer stärkeren Fehleraufschaukelung zu rechnen.

Die hier gemachte Abschätzung wurde an Beispiel der Li_2- und der LiH-Kette überprüft (Kap. C.2.a,b) und hat sich dort als zutreffend erwiesen.

c. Exponentielle Fehlerfortpflanzung im periodischen Bereich.
Zwischenkorrektur durch Projektion.

Berechnet man anhand der Rekursionsformel

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}}\ \underline{x}_i \qquad (2,52)$$

numerisch das Eindringen eines lokalisierten Zustandes in den periodischen Bereich des Kristalls, so beobachtet man zunächst das erwartete exponentielle Abklingen. Nach einer gewissen Zahl von Multiplikationen mit $\underline{\underline{T}}$ durchlaufen die Beträge der berechneten LCAO - Koeffizienten aber ein Minimum, um dann rasch exponentiell anzuwachsen. Die Zahl der Multiplikationen, nach denen dieser Effekt auftritt, hängt sowohl vom betrachteten System als auch von der Energie ab. Dieser numerische Effekt hat folgende Ursache:

Wir haben gesehen, daß alle Koeffizienten der transformierten Vektoren exponentielles Ausbreitungsverhalten haben; für die ν-te Komponente gilt

$$\underline{y}_{i+n,\nu} = (\underline{\underline{Q}}^{-1}\ \underline{\underline{T}}^{n}\ \underline{x}_i)_\nu = (\underline{\underline{Q}}^{-1}\ \underline{\underline{T}}^{n}\ \underline{\underline{Q}}\ \underline{y}_i)_\nu = (\underline{\underline{\tau}}^{n}\ \underline{y}_i)_\nu = \tau_\nu^{\,n}\ y_{i,\nu} \qquad (2,53)$$

Als eine der Randbedingungen haben wir die exponentiell anwachsenden Koeffizienten $y_{i,n+b+1} \cdots y_{i,2n}$ für den Zellindex i=p+1, welcher den Beginn des periodischen Bereichs bedeutet, gleich Null gesetzt. Diese Koeffizienten werden beim Fortschreiten ins Innere des periodischen Bereichs also stets mit τ_ν, $|\tau_\nu| > 1$, multipliziert; da sie gleich Null gesetzt waren, behalten sie diesen Wert theoretisch bei. Aufgrund der endlichen Stellenzahl, mit der Zahlenwerte im Rechner dargestellt werden können, wird aber nun bei der Rücktransformation

$$\underline{x}_i = \underline{\underline{Q}}\ \underline{y}_i \qquad (2,54)$$

ein gewisser Fehler erzeugt, der im besten Falle in der Größenordnung der letzten signifikanten Stelle der Ziffernfolge im Computer liegt. Das bedeutet, daß der Vektor $\underline{x}_i$ doch eine sehr kleine, aber von Null verschiedene exponentiell anwachsende Komponente hat. Diese bedeutet zunächst einen vernachlässigbaren Fehler, kommt aber - nach einer Anzahl von

Schritten, die vom Betrag des größten Eigenvektors τ_{2n} von $\underline{\underline{T}}$ abhängt - in die Größenordnung der korrekt exponentiell abfallenden Terme. Aufgrund des exponentiellen Ausbreitungsverhaltens wächst der Fehler dann extrem rasch an und führt zu völlig unbrauchbaren numerischen Werten (siehe Abb. 2).

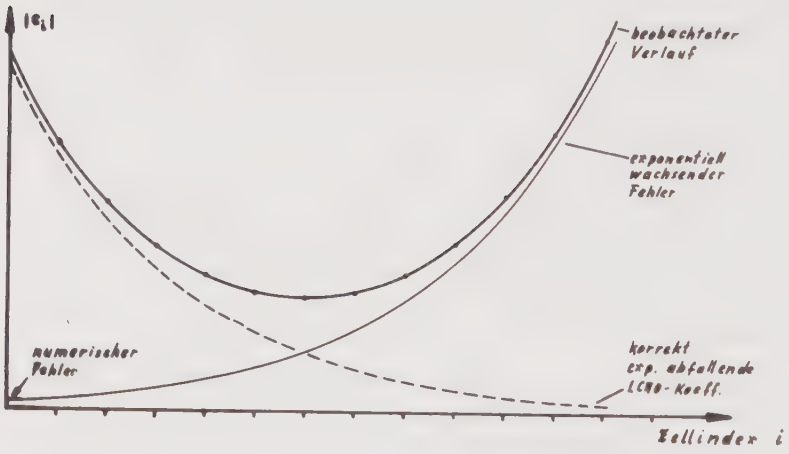


Abb. 2: Auswirkung des exponentiellen Fehlerwachstums

Dieses exponentielle Anwachsen läßt sich numerisch relativ einfach unterdrücken, indem man nach jeder Anwendung der periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ auf einen Teilvektor $\underline{x}_i$ den resultierenden Teilvektor $\underline{x}_{i+1}$ auf seinen nicht-divergierenden Anteil projiziert. Mit anderen Worten, die zweite Randbedingung wird nicht nur für den Zellindex i=p+1, sondern für alle Zellindizes $i \geq p+1$ angewendet, die divergierenden Anteile also

jedes Mal erneut gleich Null gesetzt. Das bedeutet, daß nach jeder Matrixmultiplikation eine Zwischenkorrektur durchgeführt wird.

Hierzu ist der Vektor $\underline{x}_i$ zunächst in $\underline{y}_i$ zu transformieren, anschließend sind $y_{i,n+b+1} \cdots y_{i,2n}$ gleich Null zu setzen und schließlich der erhaltene Vektor $\underline{y}_i$ wieder in $\underline{x}_i$ zurückzutransformieren. Explizit werden also folgende Operationen durchgeführt:

1. Transformation $\begin{pmatrix} y_{i,1} \\ \vdots \\ y_{i,2n} \end{pmatrix} = \underline{y}_i = \underline{\underline{Q}}^{-1} \underline{x}_i = \underline{\underline{Q}}^{-1} \begin{pmatrix} \underline{c}_i \\ \underline{c}_{i+1} \end{pmatrix}$ (2,55)

wobei die Matrix $\underline{\underline{Q}}$ als Spalten die Eigenvektoren der periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ enthält.

2. Projektion auf nicht-divergierende Anteile von $\underline{y}_i$,

$$\overline{\underline{y}}_i = \begin{pmatrix} y_{i,1} \\ \vdots \\ y_{i,n+b} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & 1 & \\ & & & 0 \\ & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix} \underline{y}_i =: \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{y}_i \qquad (2,56)$$

3. Rücktransformation $\overline{\underline{x}}_i = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{y}}_i$ (2,57)

Insgesamt besteht die Zwischenkorrektur also darin, daß $\underline{x}_i$ (i im periodischen Bereich) mit der Matrix

$$\underline{\underline{P}} = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{\underline{Q}}^{-1} \qquad (2,58)$$

multipliziert wird, wobei

$$\overline{\underline{\underline{I}}} = \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & 1 & \\ \hline & & & 0 \\ & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{array} \right) \longleftarrow \text{(n+b)-te Zeile} \qquad (2,59)$$

Man sieht leicht, daß $\underline{\underline{P}}$ ein Projektions-operator ist, denn

$$\underline{\underline{P}}^2 = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{\underline{Q}}^{-1} = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}^2\, \underline{\underline{Q}}^{-1} = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{\underline{Q}}^{-1} = \underline{\underline{P}}. \qquad (2,60)$$

Die „verkürzte Einheitsmatrix" $\overline{\underline{\underline{I}}}$ bedeutet dabei gerade die Diagonaldarstellung dieses Projektionsoperators.

Die Zwischenkorrektur lautet damit

$$\overline{\underline{x}}_i = \underline{\underline{Q}}\, \overline{\underline{\underline{I}}}\, \underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{x}_i = \underline{\underline{P}} \cdot \underline{x}_i \quad . \qquad (2,61)$$

Diese Projektion kann man gleich in die Definition der periodischen

Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ einfügen, indem anstelle von $\underline{\underline{T}}$ die "restringierte Transfermatrix"

$$\overline{\underline{\underline{T}}} := \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{T}} \tag{2,62}$$

verwendet wird. (Da $\underline{\underline{P}}$ nach Konstruktion die gleichen Eigenvektoren hat wie $\underline{\underline{T}}$, kommutieren beide; es ist also prinzipiell - und auch bei praktischer Rechnung - gleichgültig, ob man $\underline{\underline{P}}\cdot\underline{\underline{T}}$ oder $\underline{\underline{T}}\cdot\underline{\underline{P}}$ wählt.) Die restringierte periodische Transfermatrix $\overline{\underline{\underline{T}}}$ stellt eine Matrix dar, die die gleichen Eigenvektoren und die gleichen Eigenwerte mit Betrag ≤ 1 hat wie $\underline{\underline{T}}$; anstelle der Eigenwerte mit Betrag > 1 hat sie die Eigenwerte Null. Die selbstkorrigierende Rekursion im periodischen Bereich hat damit die Gestalt

$$\underline{x}_{i+1} = \overline{\underline{\underline{T}}}\,\underline{x}_i = \underline{\underline{P}}\cdot\underline{\underline{T}}\,\underline{x}_i \tag{2,63}$$

Verwendet man in praktischen Rechnungen die restringierte periodische Transfermatrix $\overline{\underline{\underline{T}}}$ anstelle von $\underline{\underline{T}}$, so zeigen die berechneten Koeffizienten ein stabiles Verhalten; lokalisierte Zustände klingen gegen Null ab, delokalisierte werden nach Abklingen der Randstörungen annähernd periodisch. Es bleibt allerdings noch ein numerischer Fehler, der sich nicht mehr durch Zwischenkorrekturen beseitigen läßt, und dessen Auswirkung man am deutlichsten an den Blöcken der Dichtematrix sieht.

Theoretisch sollten die Wellenfunktionen ab einem gewissen Zellindex für jeden Wert von k ein rein periodischer Verhalten aufweisen. Die durch Integration über alle k (und Summation über alle besetzten Bänder) aus diesen Wellenfunktionen gewonnenen Blöcke der Dichtematrix sollten folglich ab diesem Zellindex i konstant bleiben:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{P}}_{i,i} &\overset{!}{=} \underline{\underline{P}}_{i+1,i+1} \\ \underline{\underline{P}}_{i,i+1} &\overset{!}{=} \underline{\underline{P}}_{i+1,i+2} \end{aligned} \tag{2,64}$$

Tatsächlich beobachtet man aber ein zwar langsames, aber monotones betragsmäßiges Abnehmen aller Dichtematrixelemente mit zunehmendem Zell-

index i, dh. für die Diagonal- und Nebendiagonalblöcke der Dichtematrix $\underline{\underline{P}}$ gilt nach Abklingen der durch den Rand induzierten Störungen

$$|(\underline{\underline{P}}_{i,i})_{\mu\nu}| \geq |(\underline{\underline{P}}_{i+1,i+1})_{\mu\nu}| \qquad \text{wo } i > q \qquad (2,65)$$

$$|(\underline{\underline{P}}_{i,i+1})_{\mu\nu}| \geq |(\underline{\underline{P}}_{i+1,i+2})_{\mu\nu}| \qquad \text{(Störungen abgeklungen)}$$

Dies hat folgende Ursache: Fehleranteile, die zu divergierendem Verhalten führen würden, werden fortprojiziert - und durch Projektion wird ein Vektor in der Regel "kürzer". Außerdem können die exponentiell abfallenden Fehleranteile nicht kontrolliert werden; diese führen natürlich ebenfalls zu einer Abnahme der Lösungskoeffizienten.

d. Fehlerfortpflanzung im gestörten Randbereich

Während sich die numerischen Fehler bei den erforderlichen Matrixmultiplikationen mit der periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ durch die besprochene Zwischenkorrektur relativ gut unter Kontrolle bringen lassen, ist für die gestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i$, die den gestörten Zellen am Rand der Kette entsprechen, keine wirksame Zwischenkorrektur zwischen aufeinanderfolgenden Matrixmultiplikationen möglich. Daher haben die hier auftretenden numerischen Fehler weitaus fatalere Auswirkungen; sie stellen in der Tat den gravierendsten Engpaß für die Anwendbarkeit des gesamten Formalismus dar.

Die Zahl der gestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i$ entspricht gerade der Anzahl p gestörter Randzellen, die wir beim Ansatz der Fockmatrix berücksichtigen.

Sie treten innerhalb des Formalismus an drei Stellen auf:

1. Die Inverse $\underline{\underline{R}}^{-1}$ des Produkts aller gestörten Transfermatrizen tritt als Faktor bei der Berechnung der Randbedingungs-Matrizen auf

$$(\underline{\underline{M}}_1(\lambda), \underline{\underline{M}}_2(\lambda)) = (\underline{\underline{\tilde{A}}}_1(\lambda), \underline{\underline{\tilde{B}}}_1(\lambda)) \cdot \underline{\underline{R}}^{-1}(\lambda) \cdot \underline{\underline{Q}}(\lambda) \qquad (2,66)$$

wo $\underline{\underline{R}}(\lambda) = \underline{\underline{T}}_{p+1}(\lambda) \cdot \ldots \cdot \underline{\underline{T}}_2(\lambda)$

Ein möglicher Fehler im Produkt $\underline{\underline{R}}$ beeinflußt also bereits das homogene LGS, als dessen Lösung wir den transformierten Startvektor $\underline{y}_{p+1}$ erhalten, und damit den Startvektor selbst.

2. Beim Transferieren des Lösungs-Startvektors $\underline{x}_{p+1}$ an den Rand der Kette

$$\underline{x}_1 = \underline{\underline{R}}^{-1} \underline{x}_{p+1} \qquad (2,67)$$

3. Bei der rekursiven Berechnung der weiteren LCAO-Koeffizienten im Randbereich

$$\underline{x}_2 = \underline{\underline{T}}_2(\lambda) \cdot \underline{x}_1 \qquad (2,68)$$

$$\vdots$$

$$\underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{T}}_{p+1}(\lambda) \cdot \underline{x}_p = \underline{\underline{T}}_{p+1} \cdot \ldots \cdot \underline{\underline{T}}_2 \cdot \underline{x}_1 = \underline{\underline{R}} \cdot \underline{x}_1$$

Es tritt also schlußendlich immer das Produkt aller gestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i$ auf.

Nach unseren Überlegungen zur Fehlerfortpflanzung bei Matrixmultiplikationen hängt der insgesamt zu erwartende Fehler von zwei Faktoren ab:

1. Der Größe der charakteristischen Faktoren

$$f_i \sim \left| \tau_{max}^{(i)} \right| \qquad (2,69)$$

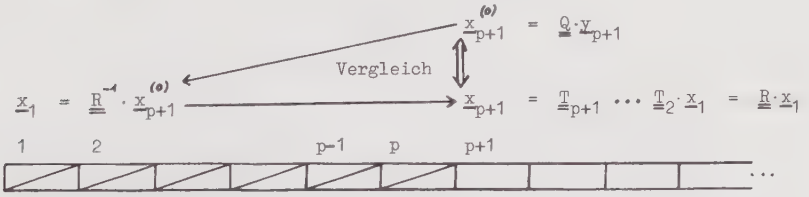
der gestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i$ innerhalb der betrachteten Energiewerte λ

2. Der Zahl der erforderlichen Matrixmultiplikationen mit gestörten Transfermatrizen $\underline{\underline{T}}_i$, was gleichbedeutend ist mit der Zahl der Randzellen, deren Fockmatrixblöcke wir als gestört annehmen.

Der zu erwartende Zuwachsfaktor für den relativen Fehler war ja gerade durch das Produkt der charakteristischen Faktoren aller zu multiplizierenden Matrizen gegeben, in unserem Falle also durch

$$\prod_{i=1}^{p} \left| \tau_{max}^{(i)} (\lambda) \right|$$

Als Test für das Auftreten numerischer Fehler bei einer einzelnen Rechnung kann der Teilvektor $\underline{x}_{p+1}$ dienen, weil er im Verlauf des Formalismus zweimal berechnet wird: einmal durch Rücktransformation des Startvektors $\underline{y}_{p+1}$, und dann nach Transferieren dieses Vektors an den Rand und Anwendung der Rekursionsformeln, bis wieder die (p+1)-te Doppelzelle erreicht ist:



Theoretisch müssen $\underline{x}_{p+1}^{(0)}$ und $\underline{x}_{p+1} = \underline{\underline{R}} \cdot \underline{\underline{R}}^{-1} \cdot \underline{x}_{p+1}$ gleich sein; weichen sie voneinander ab, so liegen numerische Fehler bei den Matrixmultiplikationen vor. Die Fehler zeigen sich natürlich auch im Endergebnis, etwa durch nicht sinnvolle Werte in den Dichte- oder Populationsmatrizen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Fehler nicht nur in den einzelnen Rekursionsschritten, sondern via $\underline{\underline{R}}^{-1}$ bereits im Gleichungssystem und damit im Startvektor steckt; eine Zwischenkorrektur bei der Rekursion würde hier also keine Abhilfe schaffen.

Die einzig mögliche Zwischenkorrektur basiert darauf, daß auch im gestörten Randbereich solche Komponenten der LCAO-Teilvektoren verschwinden müssen, die im periodischen Bereich divergieren würden. Denn da alle Eigenwerte der gestörten Transfermatrizen von Null verschieden sind, würde eine einmal vorhandene Komponente im "verbotenen" Teilraum - also jenem Teilraum, der von den Eigenvektoren der periodischen Transfermatrix mit zugehörigen Eigenwerten größer als 1 aufgespannt wird - i.a. bis in den periodischen Bereich transferiert.

(Theoretisch ist es allerdings auch denkbar, daß sie durch eine passende Drehung verschwindet, daher ist bei dieser Zwischenkorrektur eine gewisse Vorsicht geboten.)

Verwendet man also anstelle von $\underline{\underline{T}}_i$

$$\overline{\underline{\underline{T}}}_i := \underline{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{T}}_i \qquad (2.7o)$$

wo $\underline{\underline{P}}$ der für den periodischen Bereich definierte Projektionsoperator ist, so erzielt man in der Tat eine geringfügige Verbesserung der Ergebnisse. Da die Eigenvektoren von $\underline{\underline{T}}$ und $\underline{\underline{T}}_i$ und damit auch die von $\underline{\underline{P}}$ und $\underline{\underline{P}}_i$ i.a. verschieden sind, vertauschen diese beiden Matrizen nicht mehr. Numerische Rechnungen zeigen, daß die Reihenfolge $\underline{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{T}}_i$ bessere Ergebnisse liefert als $\underline{\underline{T}}_i \cdot \underline{\underline{P}}$, denn der Fehler in den LCAO-Koeffizienten entsteht bei der Matrixmultiplikation mit $\underline{\underline{T}}_i$ und muß dann durch Projektion mit $\underline{\underline{P}}$ korrigiert werden, bevor der neu berechnete Teilvektor $\underline{x}_{i+1}$ dann physikalisch ausgewertet, also etwa zum Aufbau der Dichtematrix verwendet wird.

Auch die Inverse $\underline{\underline{T}}_i^{-1}$ kann man analog zu korrigieren versuchen; es wurden alle sinnvollen Ansätze untersucht

$$
\begin{aligned}
&1.\quad \overline{\underline{\underline{T}}_i^{-1}} := \underline{\underline{T}}_i^{-1} \cdot \underline{\underline{P}} \\
&2.\quad \overline{\underline{\underline{T}}_i^{-1}} := \underline{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{T}}_i^{-1} \\
&3.\quad \overline{\underline{\underline{T}}_i^{-1}} := \underline{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{T}}_i^{-1} \cdot \underline{\underline{P}}
\end{aligned}
\qquad (2,71)
$$

Es zeigt sich, daß die verschiedenen Möglichkeiten zwar den numerischen Fehler beeinflussen, ohne ihn aber entscheidend zu verringern.

Insgesamt wird die numerische Stabilität durch diese Maßnahmen nur geringfügig verbessert. Wir kommen damit zu folgendem Schluß: Sinnvolle Rechnungen sind nur möglich, solange sich die Fehlerfortpflanzung bei den Produkten gestörter Transfermatrizen im Rahmen der vorgegebenen Rechengenauigkeit in Grenzen hält. Die numerische Stabilität hängt dabei von zwei Faktoren ab, dem charakteristischen Faktor $|\tau_{max}^{(i)}|$ der gestörten Transfermatrizen und der Zahl p der im Ansatz der Fockmatrix als gestört angenommenen Zellen. Auf den ersteren haben wir - bei gegebenem physikalischem System und gegebenem Satz von Basisfunktionen - keinen Einfluß: Das System wird durch seine Fockmatrixblöcke beschrieben, diese bestimmen die gestörten Transfermatrizen und deren Eigenwerte den charakteristischen Faktor.

Wir müssen uns daher bei der modellmäßigen Beschreibung des Kettenendes (im Ansatz der Fockmatrix) auf eine Zahl p gestörter Randzellen beschränken, die - im Zusammenwirken mit der vorgegebenen Genauigkeit des Rechners und der charakteristischen Faktoren der gestörten Transfermatrizen - noch zuverlässige Rechenergebnisse ermöglicht.

Dies stellt allerdings eine Einschränkung für die allgemeine praktische Anwendbarkeit der Transfermatrix-Methode dar, weil die Eindringtiefe einer Randstörung nicht a priori bekannt ist. Insbesondere läßt sich etwa eine mögliche Ausbreitung der Störung im Verlaufe einer SCF-Prozedur nur innerhalb eines (praktisch sehr engen) Rahmens von wenigen Randzellen sinnvoll verfolgen.

C. Ergebnisse

1. Hückel-Modell einer halb-unendlichen linearen Kette

a. Vorbemerkungen

Ziel dieser Arbeit ist es vornehmlich, die Anwendung der Transfermatrixmethode an realistischen, auf ab-initio Rechnungen aufbauenden Modellen von linearen Ketten zu erproben. Wenn dennoch zunächst ein einfaches Hückel-Modell behandelt wird, so aus folgenden Gründen:
Zum einen ist ein solches Modell - auch im Rahmen der Transfermatrixmethode - einer analytischen Behandlung zugänglich, so daß die Übereinstimmung der analytischen und der numerischen Ergebnisse als Test für die Korrektheit des entwickelten Programms dienen konnte.
Zum zweiten treten bei einem so einfachen Modell die numerischen Probleme, die die Behandlung realistischer Systeme erschweren, nicht auf. So wurden zu Testzwecken die ersten 250 Zellen einer linearen Kette formal als gestört behandelt, ohne daß irgendwelche numerische Fehler auftraten, wogegen dies bei realistischen Systemen schon bei wenigen als gestört behandelten Randzellen der Fall ist. Dadurch konnte beim Testen des Programms die Möglichkeit ausgeschaltet werden, daß eventuelle Programmfehler von numerischen Effekten verdeckt werden.
Des weiteren lassen sich die grundsätzlichen Effekte, welche das Kettenende auf die elektronischen Zustände ausübt, bereits an diesem Modell qualitativ studieren. Es zeigt sich, daß sich die Elektronenzustände im Valenzbereich realistischer Systeme sehr ähnlich verhalten wie jene im Hückel-Modell.
Schließlich liegen zum Hückel-Modell bereits eine Reihe analytischer und numerischer Resultate vor, auf denen aufgebaut werden konnte.

Eine Behandlung der unendlichen (oder periodischen) linearen Kette findet sich etwa bei André [96] , ferner bei Hoffmann und Kónya [97] . Biczó behandelt verschiedene Modelle, insbesondere endlicher Ketten,

in Hückel-Näherung, und gibt einen analytischen Ausdruck für die Population einer Zelle in Abhängigkeit von der "Besetzung" eines teilbesetzten Hückelbandes an [58] . Verschiedene Autoren behandeln das Kettenende in Hückel-Näherung mit Hilfe der Green'schen Funktion (siehe etwa Economou [98]). Kventsel und Kruglyak geben eine Bedingung für das Auftreten gebundener Zustände bei langen Polyen-Ketten in Hückel-Näherung an [99] . Seel leitete eine analoge Bedingung im Rahmen des Green-Matrix-Formalismus erneut ab.

Im folgenden wird zunächst das Ende einer halb-unendlichen Kette analytisch behandelt, wobei höchstens der α -Parameter der ersten Zelle als relaxiert angenommen wird. Dabei wird exakt auf dem Weg vorgegangen, der auch programmiert wurde, um eine genaue Parallelität mit dem entwickelten Programm sicherzustellen.

Es ergeben sich Rekursionsformeln für die Lösungsvektoren im Bandbereich und die lokalen Zustandsdichten in den einzelnen Zellen sowie eine Bedingung für das Auftreten gebundener Zustände. Letztere stimmt exakt mit der von Seel angegebenen überein, wird aber natürlich auf ganz anderem Weg hergeleitet.

b. Analytische Resultate

Hückel-Modell der unendlichen Kette

Eine unendliche Kette mit periodischen Randbedingungen wird in Hückel-Näherung durch eine Matrix der folgenden Form beschrieben:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \alpha & \beta \\ \beta & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \qquad (3,1)$$

Ihre Eigenwerte liegen zwischen $\alpha - 2\beta$ und $\alpha + 2\beta$, die Dispersionsrelation lautet (vgl. André [96])

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos k \qquad (3,2)$$

Die Eigenvektoren sind Blochwellen, wobei Zustände mit Wellenvektor +k und solchen mit -k energetisch entartet sind. Bezeichnet man eine Referenzzelle mit dem Index o, so gilt für diejenigen Koeffizienten des Lösungsvektors zum Eigenwert E (k), welche der n-ten Zelle entsprechen

$$c_n^{1,2}(k) = \exp\{\pm i n k\} \qquad (3,3)$$

wobei k = k(E) sich aus der Umkehrfunktion der obigen Dispersionsrelation ergibt. Die Koeffizienten lassen sich durch Linearkombination der entarteten Lösungen auch reell wählen; die Koeffizienten der beiden Lösungen haben dann das Verhalten $c_n^1 \propto \sin nk$ bzw. $c_n^2 \propto \cos nk$.
Aus der Umkehrung der Dispersionsrelation ergibt sich die Zustandsdichte pro Zelle

$$\rho(E) = |d\,k(E) / d\,E| = |[d\,E / d\,k(E)]^{-1}| = |[-2\beta \sin k(E)]^{-1}| \qquad (3,4)$$

Betrachten wir nun k als Funktion von E, $k = k(E)$, so erhalten wir mit $E^2 = \alpha^2 + 4\beta^2 (1 - \sin^2 k(E))$ oder

$$\sin k(E) = \sqrt{\frac{\alpha^2 - E^2}{4\beta^2} + 1} \tag{3,5}$$

für die Zustandsdichte pro Zelle:

$$\varrho(E) = \frac{1}{\sqrt{4\beta^2 - (E^2 - \alpha^2)}} \tag{3,6}$$

Kettenende in Hückel-Näherung

Transfermatrix und Eigenwertproblem

Das Ende einer halb-unendlichen Kette wird in Hückel-Näherung durch folgende Matrix beschrieben

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta & & & \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \ddots & \ddots \\ & & & \ddots & \end{pmatrix} \tag{3,7}$$

Dabei wird zugelassen, daß sich der zur Randzelle gehörige Parameter α_1 von den übrigen (α) unterscheidet, wodurch eine Relaxierung des Kettenendes modelliert wird. Das zugehörige Eigenwertproblem lautet

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta & & & \\ \beta & \alpha - E & \beta & & \\ & \beta & \alpha - E & \beta & \\ & & \beta & \ddots & \ddots \\ & & & \ddots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{3,8}$$

Die gestörte TM $\underline{\underline{T}}_1$ bzw. die periodische TM $\underline{\underline{T}}$ dieses Systems lauten

$$\underline{\underline{T}}_1(E) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -\frac{(\alpha_1 - E)}{\beta} \end{bmatrix} \tag{3,9}$$

$$\underline{\underline{T}}(E) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -\frac{(\alpha - E)}{\beta} \end{bmatrix} \tag{3,10}$$

Als nächstes ist nun die periodische TM $\underline{\underline{T}}$ zu diagonalisieren, also das Eigenwertproblem

$$\left[\underline{\underline{T}}(E) - \tau \underline{\underline{1}}\right] \underline{q} = \underline{0} \tag{3,11}$$

zu lösen. Das charakteristische Polynom ist

$$\det\left(\underline{\underline{T}}(E) - \tau \underline{\underline{1}}\right) = \tau^2 + \frac{\alpha - E}{\beta}\tau + 1 = 0 \tag{3,12}$$

mit den beiden Wurzeln

$$\tau_{1/2}(E) = -\frac{\alpha - E}{2\beta} \pm \frac{1}{2\beta}\sqrt{(\alpha - E)^2 - 4\beta^2} \tag{3,13}$$

Die Eigenwerte sind reell für $E \geq \alpha + 2\beta$ und $E \leq \alpha - 2\beta$, sie sind komplex für $\alpha - 2\beta < E < \alpha + 2\beta$, also im Bandbereich der unendlichen Kette. Dabei ist, wie man unmittelbar nachrechnet, der Betrag der komplexen Eigenwerte stets gleich 1. Die Eigenvektoren von $\underline{\underline{T}}$ ergeben sich zu (3,14)

$$\underline{q}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\alpha - E}{2\beta} + \frac{1}{2\beta}\sqrt{(\alpha - E)^2 - 4\beta^2} \end{pmatrix} \qquad \underline{q}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\alpha - E}{2\beta} - \frac{1}{2\beta}\sqrt{(\alpha - E)^2 - 4\beta^2} \end{pmatrix}$$

Auch diese sind außerhalb des Bandes reell, innerhalb desselben komplex. Die Eigenvektor-Matrix $\underline{\underline{Q}}$ lautet, wenn wir die beschriebene Sortierung der Eigenvektoren nach dem Betrag der Eigenwerte und ihre Aufspaltung in Real- und Imaginärteil für den komplexen Fall in Rechnung stellen

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{cases} (\underline{q}_1, \underline{q}_2) & , \quad E \leq \alpha - 2\beta \\ (\mathrm{Im}\, \underline{q}_2, \mathrm{Re}\, \underline{q}_2) & , \quad \alpha - 2\beta < E < \alpha + 2\beta \\ (\underline{q}_2, \underline{q}_1) & , \quad E \geq \alpha + 2\beta \end{cases} \tag{3,15}$$

Lösungen im Bandbereich

Um einen Startvektor zu erhalten, werten wir die beiden Randbedingungen aus. Die erste Zeile des Gleichungssystems liefert

$$(\alpha_1 - E)\, c_1 + c_2 = 0 \qquad \text{oder} \qquad c_2 = -\frac{\alpha_1 - E}{\beta}\, c_1 \tag{3,16}$$

Die zweite Randbedingung, welche das Verschwinden exponentiell anwachsender Terme im periodischen Bereich fordert, entfällt, weil die (2x2) - Transfermatrix im Bandbereich neben den beiden Eigenwerten vom Betrag 1 keine solchen mit Betrag > 1 mehr haben kann. Der Startvektor hat also die Form

$$\underline{x}_1 = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = c \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{\alpha_1 - E}{\beta} \end{bmatrix} \tag{3,17}$$

wobei c so zu bestimmen ist, daß die Lösung normiert ist. Dazu wird der transformierte Startvektor $\underline{y}_1$ berechnet

$$\underline{y}_1 = \underline{\underline{Q}}^{-1}\, \underline{x}_1 = \tag{3,18}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{\alpha - E}{\sqrt{4\beta^2 - (\alpha - E)^2}} & \frac{2\beta}{\sqrt{4\beta^2 - (\alpha - E)^2}} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ -\frac{\alpha_1 - E}{\beta}\, c \end{bmatrix} = c \begin{bmatrix} \frac{(\alpha - E) - 2(\alpha_1 - E)}{\sqrt{4\beta^2 - (\alpha - E)^2}} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Der Normierungsfaktor für Kontinuumszustände berechnet sich jetzt zu (der Index $^{(1)}$ bedeute die obere Hälfte eines Vektors)

$$K^2 = (y_{1,1}^2 + y_{1,2}^2) \cdot \frac{1}{2} \left(\mathrm{Re}\, \underline{q}_1^{(1)} \cdot \mathrm{Re}\, \underline{q}_1^{(1)} + \mathrm{Im}\, \underline{q}_1^{(1)} \cdot \mathrm{Im}\, \underline{q}_1^{(1)} \right) = \tag{3,19}$$

$$= c^2\, \frac{2\left[(\alpha_1 - E)(\alpha_1 - \alpha) + \beta^2 \right]}{4\beta^2 - (\alpha - E)^2}$$

Die Normierungsbedingung $|K| = 1$ wird erreicht durch die Festlegung

$$c(E) = \sqrt{\frac{4\beta^2 - (\alpha - E)^2}{2(\alpha_1 - E)(\alpha_1 - \alpha) + 2\beta^2}} \tag{3,20}$$

Nachdem der Startvektor $\underline{x}_1(E) = (c_1(E),\, c_2(E))$ bestimmt ist, ergeben sich die weiteren Koeffizienten des Lösungsvektors rekursiv aus der zweiten und den folgenden Zeilen des Gleichungssystems

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{T}}\,\underline{x}_i \quad \text{bzw.}$$
$$c_{i+1}(E) = -c_{i-1} - \frac{\alpha - E}{\beta}\, c_i \tag{3,21}$$

Die ersten Koeffizienten eines Lösungsvektors zur Energie E im Band lauten damit (wir verwenden die Abkürzungen $\delta_1 = \frac{\alpha_1 - E}{\beta}$ und $\delta = \frac{\alpha - E}{\beta}$)

$$c(E) = c \begin{pmatrix} 1 \\ -\delta_1 \\ -1 + \delta_1 \delta \\ \delta_1 + \delta - \delta_1 \delta^2 \\ 1 - 2\delta_1 \delta - \delta^2 + \delta_1 \delta^3 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{3,22}$$

Explizite Auswertung für $\alpha_1 = \alpha = 0.$, $\beta = 0.5$

Wählt man für die Hückelparameter die Werte $\alpha_1 = \alpha = 0$ (unrelaxiertes Kettenende) und $\beta = 0.5$, so erstreckt sich der Bandbereich für die unendliche Kette über das Intervall von -1 bis 1. Die Dispersion E(k) und damit die Zustandsdichte pro Zelle $\varrho(E)$ ändern sich durch Einführung des Kettenendes nicht.

Abb.3 zeigt graphisch für verschiedene Werte der Energie E im Bandbereich die ersten 20 Koeffizienten des normierten Lösungsvektors, die nach der Rekursionsformel berechnet wurden. Dabei zeigt sich, daß sich die (diskreten, weil zu einzelnen Zellen gehörigen) Koeffizienten durch Sinusfunktionen interpolieren lassen, deren Freuquenz gerade mit dem zugehörigen Wellenvektor k übereinstimmt, und die alle eine gemeinsame Nullstelle in der "nullten" Zelle haben. Die Degeneration zwischen +k und -k wird durch die Einführung des Kettenendes aufgehoben, es gibt zu einer Energie E im Band nur noch genau eine Lösung. Insbesondere sind also Blochwellen keine Lösungen mehr, da diese nirgends Nullstellen besitzen. Dies reflektiert die Tatsache, daß die Translationssymmetrie, welche bei der Herleitung von Blochwellen als Lösungen eine entscheidende Rolle spielt,

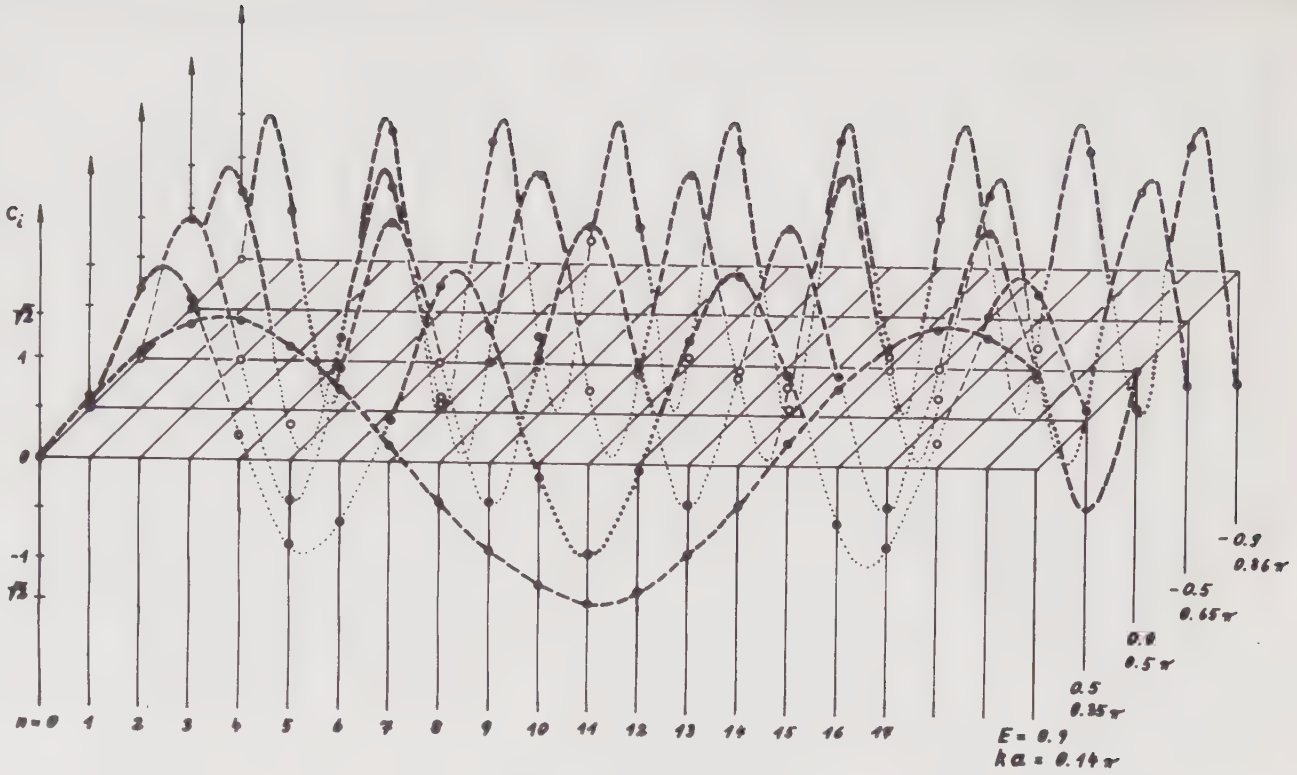


Abb. 3: Grafische Darstellung der Koeffizienten der Lösungsvektoren für das unrelaxierte Kettenende in Hückel-Näherung in Abhängigkeit vom Zellindex n und der Energie E. Die (durch Kreise markierten) diskreten Koeffizienten c(n,E) liegen auf interpolierenden Sinuskurven mit einem gemeinsamen Knoten in der "nullten" Zelle und der Frequenz k(E)

durch die Einführung des Kettenendes gebrochen ist. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß die Lösungen auch beliebig weit vom Kettenende entfernt grundsätzlich anders aussehen, als im periodischen Fall. Auf diesen Sachverhalt wiesen bereits Brasher und Dy hin [100].

Das gleiche gilt für die lokalen Zustandsdichten. Die Ableitung d k(E) / d E der inversen Dispersionsrelation liefert als Zustandsdichte pro Zelle ϱ (E) den gleichen Wert, den diese im periodischen Fall hat. Die lokale Zustandsdichte ϱ_ℓ(E,n) zur Energie E und zur n-ten Zelle ist dann gegeben durch (vgl. etwa Pantelides [8])

$$\varrho_\ell(E,n) = \varrho(E) \cdot |c_n(E)|^2 \qquad (3,23)$$

Da sich nun die c_n(E) für fortlaufendes n durch Sinusfunktionen der Frequenz k(E) interpolieren lassen, so wird man ab der zweiten Zelle aufwärts stets ein k und damit ein E mehr finden dergestalt, daß die interpolierende Sinusfunktion exakt an dieser Stelle den Wert 0 annimmt, daß also c_n(E) = 0 ist. Das bedeutet, daß die lokale Zustandsdichte in der n-ten Zelle (n-1) Knoten aufweist. Rein mathematisch nähert sie sich also niemals der Zustandsdichte einer periodischen Kette an, sondern oszilliert mit zunehmender Frequenz um diese herum, wobei das Integral über beide aber den gleichen Wert annimmt.

Dennoch gehen, wie es die physikalische Intuition verlangt, alle meß- und beobachtbaren Größen schließlich gegen den Wert, den sie im periodischen Fall hätten, weil hier stets über eine gewisse Energieunschärfe δE zu integrieren ist und sich die Oszillationen um den Mittelwert der periodischen Größe wegheben. Da die Zahl der Oszillationen mit jeder Zelle um eins zunimmt, läßt sich zu jedem beliebig kleinen δE ein Zellindex n so angeben, daß innerhalb von δE hinreichend viele Oszillationen auftreten, so daß man den Mittelwert über δE verwenden kann.

Bedingung für die Existenz gebundener Endzustände

Die Existenz gebundener Endzustände außerhalb des Bandbereichs ist an das Verschwinden der Säkulardeterminante jenes LGS geknüpft, das zur Bestimmung des Startvektors aufgestellt wird: det $\underline{\underline{M}}_1(E) = 0$. Im Hückelfall reduziert sich die Matrix $\underline{\underline{M}}_1$ zu einer Zahl, die im betrachteten Fall (nur der erste Parameter α_1 relaxiert) definiert ist durch

$$(M_1, M_2) = (\alpha_1 - E, \beta) \cdot \underline{\underline{1}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \tag{3,24}$$
$$= (\alpha_1 - E - \frac{\alpha - E}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha - E)^2 - 4\beta^2}, \ldots)$$

Die Bedingung det $\underline{\underline{M}}_1(E) = 0$ entspricht also

$$M_1(E) = \alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}E - \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha - E)^2 - 4\beta^2} = 0 \tag{3,25}$$

woraus sich für mögliche Energiewerte gebundener Zustände ergibt

$$E = \frac{\alpha_1(\alpha_1 - \alpha) + \beta^2}{\alpha_1 - \alpha} \tag{3,26}$$

oder mit der Bezeichnung $\alpha_1 - \alpha = \Delta\alpha$

$$E = \alpha_1 + \frac{\beta^2}{\Delta\alpha} \tag{3,27}$$

Wählen wir speziell $\alpha = 0$, $\alpha_1 > 0$, und berücksichtigen, daß gebundene Zustände im Hückelfall nur außerhalb des Bandbereichs, also für $|E| > 2\beta$ existieren können, so ergibt sich als Bedingung an die Störung $\Delta\alpha = \alpha_1$ der ersten Zelle für die Existenz eines gebundenen Zustandes

$$|\alpha_1 - \beta| > 0 \tag{3,28}$$

Gebundene Zustände existieren also nur für $\alpha_1 > \beta$.

c. Numerische Resultate

Bei der numerischen Behandlung des beschriebenen Hückel-Modells der halb-unendlichen Kette wurden die Hückel-Parameter zu $\alpha = 0$, $\beta = 0.5$ gewählt, wodurch sich ein Bandbereich von -1 bis +1 ergibt. Für den Randparameter α_1 wurden verschiedene Werte erprobt, um die Auswirkungen einer unterschiedlich starken Relaxierung bzw. Störung des Kettenendes zu untersuchen. Die beschreibende Matrix hat also die Gestalt

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0.5 & & & & \\ 0.5 & 0 & 0.5 & & & \\ & 0.5 & 0 & 0.5 & & \\ & & 0.5 & 0 & 0.5 & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Zunächst zeigt Tab. 1.1 diejenigen Informationen, die sich aus der Eigenanalysis der periodischen TM $\underline{\underline{T}}$ gewinnen lassen, die also insbesondere unabhängig von der Wahl des Randparameters α_1 sind.

Die Beträge der beiden Eigenwerte τ_1 und τ_2 der (2x2)-Matrix $\underline{\underline{T}}$ sind für jeden Wert der Energie E zueinander reziprok, $|\tau_1| = 1/|\tau_2|$. Der Bandbereich ist dadurch ausgezeichnet, daß beide Eigenwerte den Betrag 1 haben. Sie sind in diesem Bandbereich konjugiert komplex, also von der Gestalt $\tau_1 = \exp\{-i\varphi\}$, $\tau_2 = \exp\{+i\varphi\}$. Der zugehörige Phasenwinkel φ liefert in Abhängigkeit von der Energie E die inverse Dispersion $\varphi = \varphi(E) = k(E)$, die den gleichen Verlauf aufweist wie im periodischen Fall.

Schließlich liefert die Ableitung $|d\,k(E) / d\,E|$ (in der Praxis also die Differenzbildung $\Delta\varphi_i / \Delta E_i$ in Abhängigkeit vom gewählten Energieraster) die Zustandsdichte (Quantenzahldichte) pro Zelle (DOS = density of states).

Die Diagonalisierung der periodischen TM informiert also über Bandstruktur, Dispersion und Zustandsdichte.

E	$\lvert\tau_1\rvert$	$\lvert\tau_2\rvert$	$\varphi = \arg(\tau_2)$	DOS
-2.0	0.267949	3.732050		
-1.9	0.284450	3.515549		
-1.8	0.303337	3.296662		
-1.7	0.325227	3.074772		
-1.6	0.351000	2.848999		
-1.5	0.381966	2.618033		
-1.4	0.420204	2.379795		
-1.3	0.469337	2.130662		
-1.2	0.536675	1.863324		
-1.1	0.641742	1.558257		
-1.0	1.000000	1.000000	3.1415	158.3860
-0.9	1.000000	1.000000	2.9845	40.8635
-0.8	1.000000	1.000000	2.8274	1.0343
-0.7	1.000000	1.000000	2.6703	0.7040
-0.6	1.000000	1.000000	2.5132	0.5437
-0.5	1.000000	1.000000	2.3561	0.4520
-0.4	1.000000	1.000000	2.1991	0.3950
-0.3	1.000000	1.000000	2.0420	0.3587
-0.2	1.000000	1.000000	1.8849	0.3360
-0.1	1.000000	1.000000	1.7278	0.3236
0.0	1.000000	1.000000	1.5708	0.3196
0.1	1.000000	1.000000	1.4137	0.3236
0.2	1.000000	1.000000	1.2566	0.3360
0.3	1.000000	1.000000	1.0995	0.3587
0.4	1.000000	1.000000	0.9424	0.3950
0.5	1.000000	1.000000	0.7854	0.4520
0.6	1.000000	1.000000	0.6283	0.5437
0.7	1.000000	1.000000	0.4712	0.7040
0.8	1.000000	1.000000	0.3141	1.0343
0.9	1.000000	1.000000	0.1570	40.8635
1.0	1.000000	1.000000	0.0000	158.3860
1.1	0.641742	1.558257		
1.2	0.536675	1.683324		
1.3	0.469337	2.130662		
1.4	0.420204	2.379795		
1.5	0.381966	2.618033		
1.6	0.351000	2.848999		
1.7	0.325227	3.074772		
1.8	0.363337	3.296662		
1.9	0.284450	3.515549		
2.0	0.267949	3.732050		

Tabelle 1.1: Bandstruktur beim Hückel-Modell. In Abhängigkeit von der Energie E sind die (reziproken) Beträge der Eigenwerte τ_1, τ_2 der period. TM aufgetragen. Wo diese vom Betrag 1 sind (also komplexe Phasen), liegt das Energieband; der Phasenwinkel $\varphi = \arg(\tau_2)$ bedeutet den Wellenvektor k·a, der Quotient $\Delta\varphi / \Delta E$ die Zustandsdichte (DOS)

Tabelle 1.2 zeigt den Verlauf der Funktion det $\underline{\underline{M}}_1$ (E), deren Nullstellen das Auftreten gebundener Zustände außerhalb des Bandbereichs anzeigen, für verschiedene Werte des Rand-Parameters α_1. Es zeigt sich, daß für die Randstörung drei Fälle zu unterscheiden sind:

1. Unrelaxiertes Kettenende ($\alpha_1 = \alpha = 0$)
2. Schwach relaxiertes Kettenende ($0 < \alpha_1 \leq 0.5$), das zwar Verschiebungen bei den Wellenfunktionen und der lokalen Zustandsdichte hervorruft, aber noch nicht zur Abspaltung eines gebundenen Zustands führt
3. Stark gestörtes Kettenende ($\alpha_1 > 0.5$), führt zur Abspaltung eines gebundenen Zustandes aus dem Bandbereich

Während die Funktion det $\underline{\underline{M}}_1$ (E) also für $\alpha_1 = 0$, 0.25 und 0.5 keine Nullstellen außerhalb des Bandbereichs aufweist, findet man für $\alpha_1 = 0.75$ eine Nullstelle bei E = 1.0833 und für $\alpha_1 = 1.00$ eine solche bei E = 1.25 . Der gebundene Zustand ist also um so weiter von der Bandgrenze entfernt, je stärker die Störung am Kettenende den kritischen Mindestwert von 0.5 übersteigt, was sowohl der physikalischen Intuition als auch den analytisch abgeleiteten Resultaten entspricht.

Des weiteren sind in Tab. 1.2 die ersten Koeffizienten der beiden lokalisierten Lösungsvektoren angegeben. Man erkennt daran sowohl das mit der Entfernung vom Kettenende exponentielle Abklingen der Beträge als auch die Tatsache, daß der gebundene Zustand um so stärker am Kettenende lokalisiert ist, je stärker die 1. Zelle gestört ist.

Formal wird dieses Verhalten auch verständlich, wenn man nochmals einen Blick auf die in Tab. 1.1 angegebenen Eigenwerte τ_1 (E) der TM wirft. Beim Fortschreiten von der 1. zur (n+1)-ten Zelle erfolgt ein exponentielles Abklingen der Koeffizienten des Lösungsvektors um den Faktor τ_1^n. Da der Betrag des Eigenwerts τ_1 aber bei zunehmender Entfernung von der Bandkante monoton gegen Null sinkt, so ist auch das

E		det $\underline{\underline{M}}_1$ (E)				
		α_1 = 0.00	α_1 = 0.25	α_1 = 0.50	α_1 = 0.75	α_1 = 1.00
-2.0000		-6.7268	-7.6280	-8.5292	-9.4304	-10.3316
-1.7894		-5.1240	-5.9066	-6.6893	-7.4719	-8.2546
-1.5789		-3.6940	-4.3534	-5.0129	-5.6723	-6.3318
-1.3684		-2.4314	-2.9594	-3.4874	-4.0154	-4.5433
-1.1578		-1.3152	-1.6927	-2.0703	-2.4479	-2.8255
-0.9473		0.2144	0.2710	0.3276	0.3842	0.4408
-0.7368		0.3522	0.4717	0.5912	0.7107	0.8302
-0.5263		0.3164	0.4667	0.6170	0.7673	0.9176
-0.3157		0.2118	0.3796	0.5473	0.7150	0.8827
-0.1052		0.7401	0.2498	0.4256	0.6014	0.7771
0.1052		-0.7401	0.1017	0.2775	0.4533	0.6291
0.3157		-0.2118	-0.0441	0.1235	0.2913	0.4590
0.5263		-0.3664	-0.1661	-0.0158	0.1344	0.2848
0.7368		-0.3522	-0.2327	0.1132	0.0062	0.1258
0.9473		-0.2144	-0.1578	-0.1012	-0.0446	0.0119
1.0000		-0.3535	-0.1767	0.0000	0.1767	0.3535
1.0263		-0.6185	-0.3725	-0.1265	0.1194	0.3654
1.0526		-0.7727	-0.4930	-0.2133	0.0663	0.3461
1.0789		-0.9132	-0.6055	-0.2978	0.0098	0.3174
1.0833		—	—	—	0.0000	—
1.1052		-1.0486	-0.7159	-0.3832	-0.0505	0.2821
1.1315		-1.1820	-0.8262	-0.4704	-0.1146	0.2411
1.1578		-1.3152	-0.9376	-0.5600	-0.1824	0.1951
1.1842		-1.4489	-1.0505	-0.6521	-0.2537	0.1445
1.2105		-1.5837	-1.1653	-0.7469	-0.3285	0.0897
1.2368		-1.7200	-1.2823	-0.8445	-0.4068	0.0309
1.2500		—	—	—	—	0.0000
1.2631		-1.8581	-1.4015	-0.9449	-0.4884	-0.0318
1.2894		-1.9981	-1.5232	-1.0482	-0.5733	-0.0983
1.3157		-2.1403	-1.6474	-1.1544	-0.6617	-0.1685
1.3421		-2.2847	-1.7741	-1.2635	-0.7528	-0.2422
1.3684		-2.4314	-1.9034	-1.3754	-0.8474	-0.3194
1.3947		-2.5804	-2.0353	-1.4902	-0.9451	-0.4001
1.4210		-2.7319	-2.1700	-1.6080	-1.0460	-0.4840
1.4473		-2.8859	-2.3073	-1.7286	-1.1500	-0.5713
1.4736		-3.0424	-2.4473	-1.8521	-1.2570	-0.6619
1.5000		-3.2014	-2.5900	-1.9786	-1.3671	-0.7557
1.5789		-3.6940	-3.0345	-2.3751	-1.7176	-1.0562
1.7894		-5.1240	-4.3413	-3.5586	-2.7760	-1.9933
2.0000		-6.7268	-5.8255	-4.9243	-4.0231	-3.1219

Bandbereich

Tabelle 1.2: Lage gebundener Zustände beim Hückel-Modell. Für verschiedene Werte des Randparameters α_1 ist der Verlauf der Funktion det M (E) aufgetragen, deren Nullstellen (außerhalb der Bandgrenzen) geb. Zustände kennzeichnen. Es treten nur für α_1 = 0.75 und 1.00 Nullstellen auf; die genauen Energien sind durch Iteration ermittelt. Nullstellen innerhalb des Bandes haben im Hückel-Fall keine Bedeutung.

exponentielle Abklingen der Koeffizienten c_i um so rascher, je weiter sich eine mögliche Lösung (deren Lage ja nur vom Endparameter α_1 abhängt) von der Bandkante entfernt befindet, und um so deutlicher ist dementsprechend die Lokalisierung des gebundenen Zustands am Kettenende.

Als nächstes sollen die lokalen Zustandsdichten der Randzellen und ihre Änderung in Abhängigkeit vom Störparameter α_1 betrachtet werden.

Abb. 4 zeigt die Verhältnisse für den unrelaxierten Fall $\alpha_1 = 0$ (auch als "ideales" Kettenende bezeichnet). Die Übereinstimmung der numerisch gewonnenen Resultate mit den analytisch berechneten wurde überprüft. Bemerkenswert ist die völlige Symmetrie der lokalen Zustandsdichte-Kurven bzgl. des Punktes E = 0 bzw. $k = \pi/2$. Diese ist nur für $\alpha_1 = 0$ vorhanden und rührt daher, daß die lokale Zustandsdichte im Hückel-Fall im wesentlichen zum Quadrat der jeweiligen Koeffizienten des Lösungsvektors proportional ist und die Lösungs-Koeffizienten c_n durch Sinus-Funktionen interpoliert werden können (vgl. Lennard-Jones [1o1])

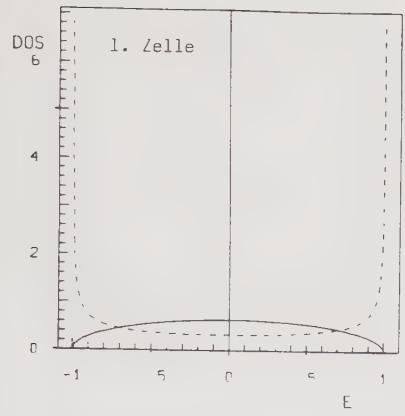
$$c_n(E) = \sqrt{2} \cdot \sin\{k(E) \cdot n\} \quad . \tag{3,29}$$

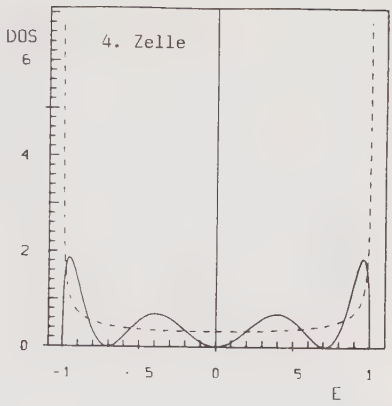
Die Symmetrie folgt dann aus $\sin^2\alpha = \sin^2(\pi - \alpha)$.

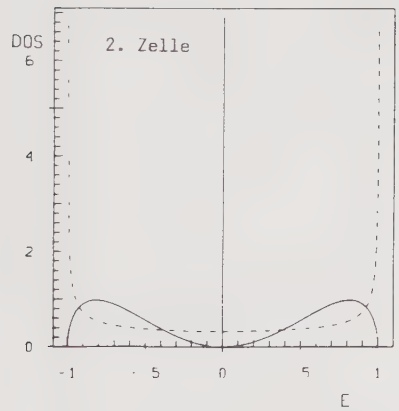
Des weiteren sieht man, daß die lokale Zustandsdichte um die gestrichelt eingezeichnete Zustandsdichte herum oszilliert, wobei die Zahl der Oszillationen mit der Entfernung vom Kettenende mit jeder Zelle um eins zunimmt; die Zahl der Maxima entspricht gerade dem Zellindex n. Die Flächen unter den ausgezogenen bzw. gestrichelten Kurven sind in jeder Zelle einander gleich.

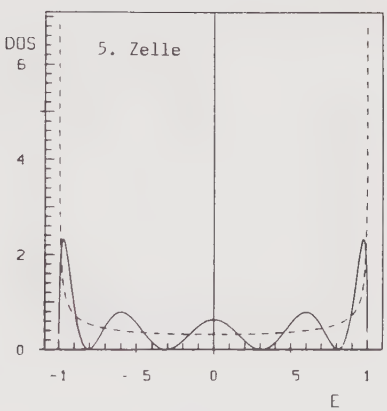
Abb. 4: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichten im unrelaxierten Hückelfall

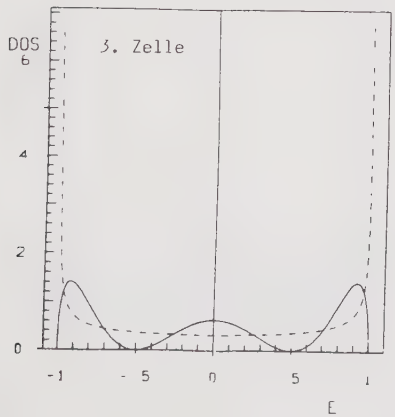
H u e c k e l $\alpha_4 = 0.00$

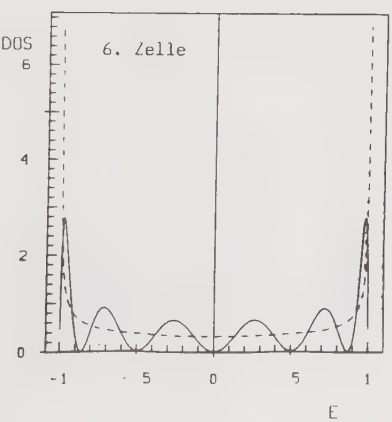


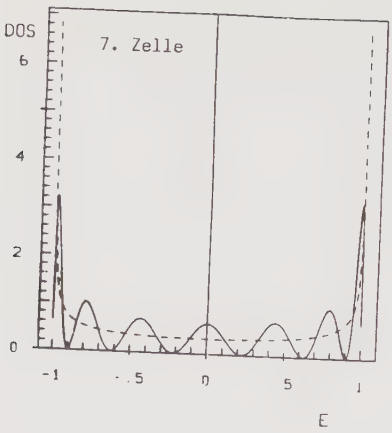


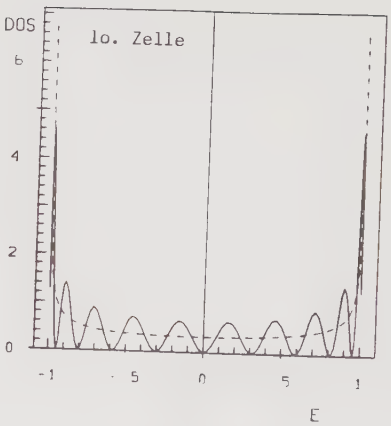


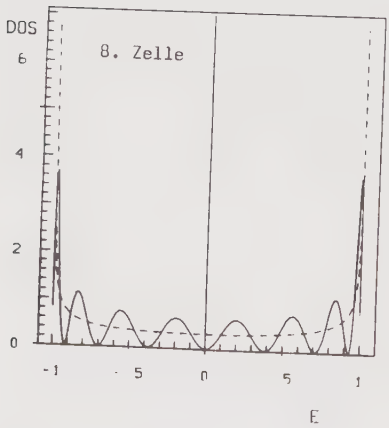


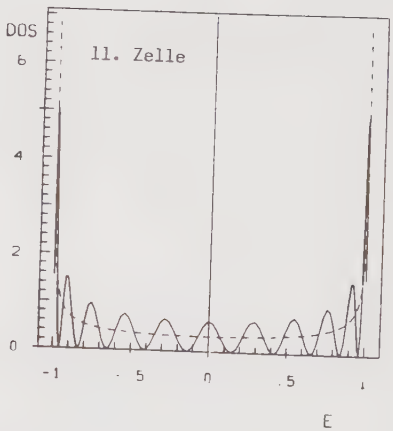


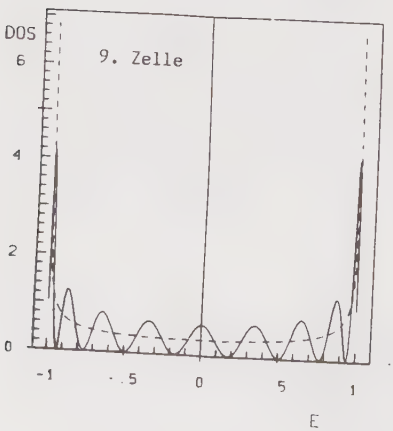



DOS
7. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
5
1
E


DOS
lo. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
5
1
E


DOS
8. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
5
1
E


DOS
11. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
.5
1
E


DOS
9. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
5
1
E

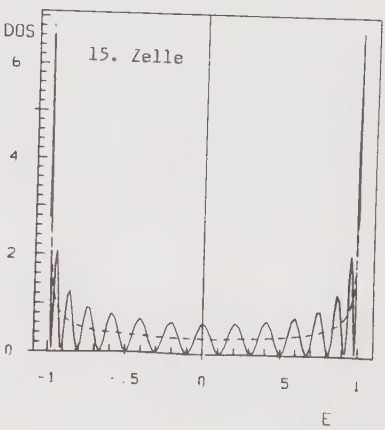
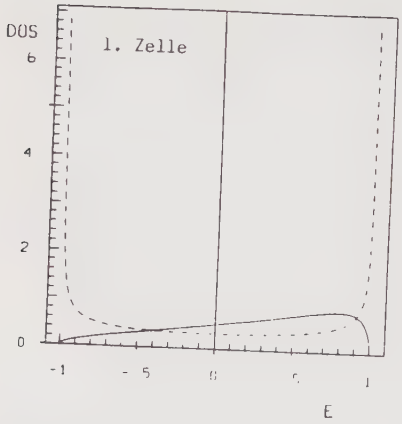

DOS
15. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
5
1
E

Abb. 5 zeigt nebeneinander die lokalen Zustandsdichten für zwei Fälle eines schwach relaxierten Kettenendes, und zwar für die Werte $\alpha_1 = 0.25$ und $\alpha_1 = 0.50$.

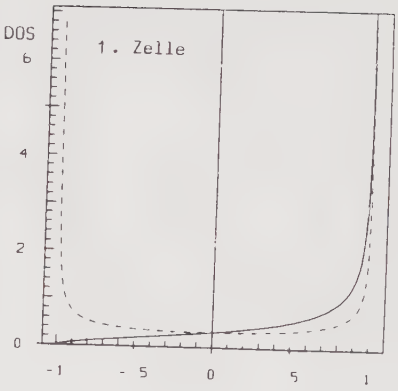
Die Symmetrie der Zustandsdichtekurven wird durch die Relaxierung gestört, wobei mit wachsendem Wert des Störparameters α_1 zwischen 0 und 0.5 zunächst die grundsätzliche Gestalt der Kurven erhalten bleibt, nur ihr Schwerpunkt wird in Richtung höherer Energie verschoben ($\alpha_1 = 0.25$). Das Maximum in der ersten Zelle wird mit zunehmendem Wert von α_1 Immer ausgeprägter und nähert sich der rechten Bandkante. Der Parameterwert $\alpha_1 = 0.5$ stellt den Grenzfall dar, an dem die Bandkante gerade erreicht wird, wobei das Maximum zu einer Singularität entartet, die mit der Singularität der Zustandsdichte an der Bandkante zusammenfällt. Die Integrale über Zustandsdichte und lokale Zustandsdichte sind aber immer noch noch gleich, es spaltet gerade noch kein gebundener Zustand ab.

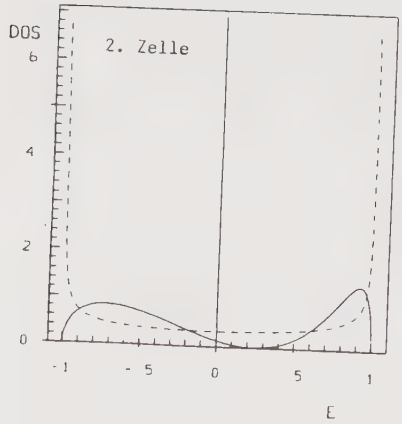
Abb. 5: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichten für das schwach relaxierte Kettenende in Hückel-Näherung

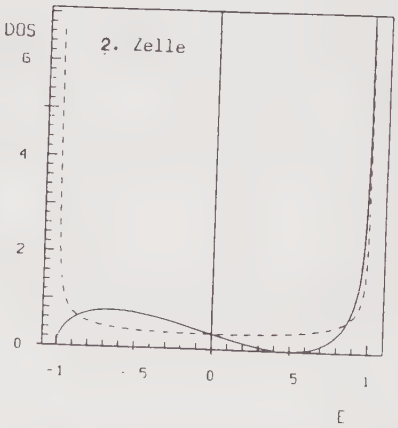
Hueckel $\alpha_1 = 0.25$

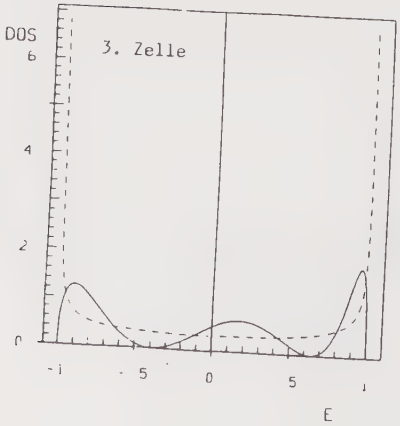


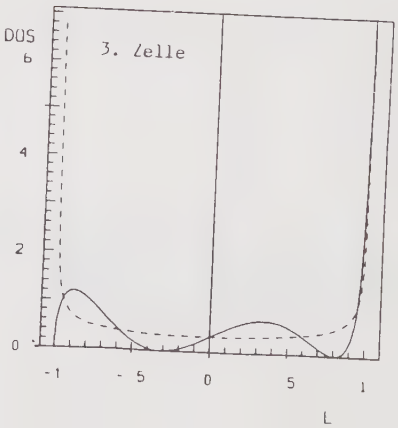
Hueckel $\alpha_1 = 0.50$

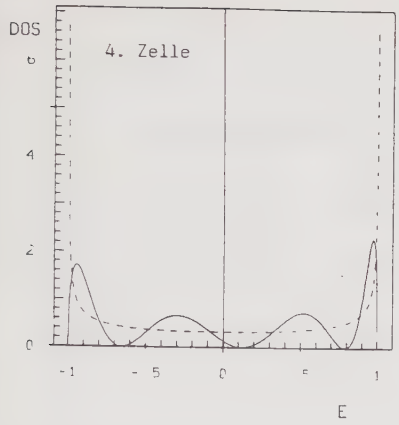


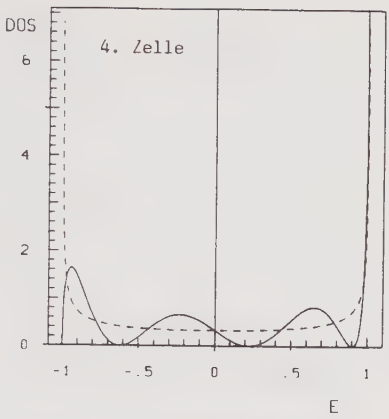


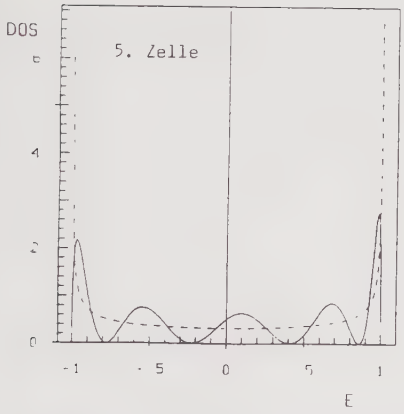


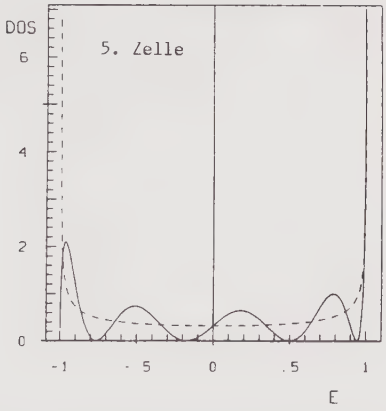


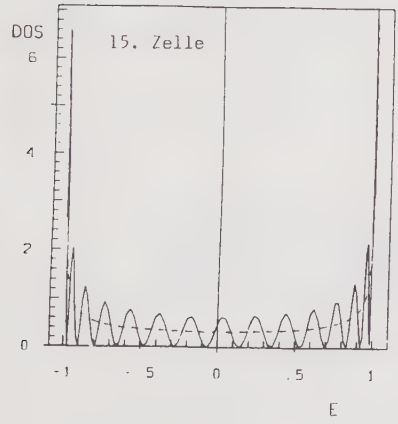


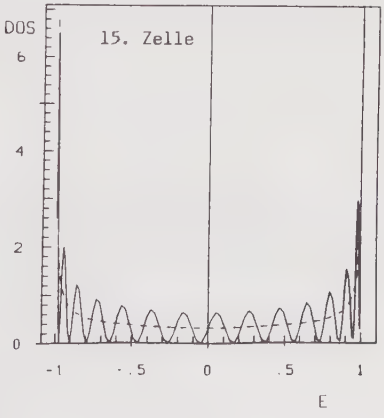

DOS
4. Zelle
6
4
2
0
-1
- 5
0
5
1
E


DOS
4. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
.5
1
E


DOS
5. Zelle
6
4
2
0
-1
- 5
0
5
1
E


DOS
5. Zelle
6
4
2
0
-1
- 5
0
.5
1
E


DOS
15. Zelle
6
4
2
0
-1
- 5
0
.5
1
E


DOS
15. Zelle
6
4
2
0
-1
-.5
0
.5
1
E

Erhöht man den Wert von α_1 über den kritischen Wert von o.5 hinaus, so kommt man in den Bereich des stark gestörten Kettenendes. Die Singularität wandert - im wesentlichen als δ-Funktion - aus dem Bandbereich hinaus und stellt somit einen gebundenen Zustand dar. Abb. 6 zeigt die im Bandbereich verbleibenden lokalen Zustandsdichten für die Fälle α_1 = o.75 und α_1 = 1.oo . Das Integral über die lokalen Zustandsdichten der ersten Zellen ist jetzt kleiner als jenes über die Zustandsdichte, die Differenz entspricht jenem Anteil, den die betreffende Zelle am gebundenen Zustand hat. Tab. 1.3 zeigt die Koeffizienten der gebundenen Lösungsvektoren.

α_1	E	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
o.oo	-					
o.25	-					
o.5o	-					
o.75	1.o833	o.7453	o.4969	o.3312	o.22o8	o.1472
1.oo	1.25oo	o.866o	o.433o	o.2165	o.1o82	o.o541

Tabelle 1.3: Gebundene Zustände beim Hückel-Modell. Für versch. Werte von α_1 sind die Energie sowie die ersten Komponenten des zugehörigen Lösungsvektors angegeben. Ein geb. Zustand spaltet erst für Werte von oberhalb o.5 ab.

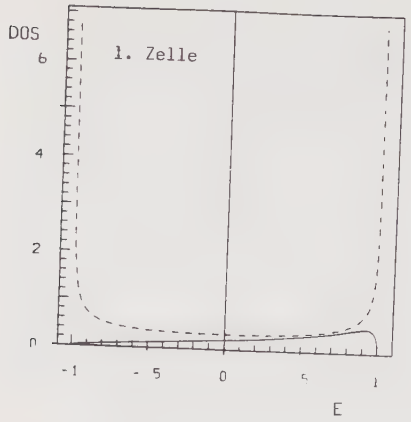
Auch hier erkennt man die stärkere Lokalisierung des gebundenen Zustands für wachsendes α_1, denn die Fläche unter der durchgezogenen Kurve zur ersten Zelle ist für $\alpha_1 = 1.00$ deutlich kleiner - und damit der Anteil der ersten Zelle am gebundenen Zustand größer - als für $\alpha_1 = 0.75$.

Alle hier beschriebenen Störungen klingen mit fortschreitendem Abstand vom Kettenende rasch ab. Die zum Vergleich in allen beschriebenen Fällen dargestellte lokale Zustandsdichte zur 15. Zelle stimmt bis auf kleine Asymmetrieen für alle Werte von α_1 überein. Dagegen wird (mathematisch) niemals die formale Zustandsdichte, also jene des periodischen Falles, erreicht. Die Änderung des Wertes von α_1 gegenüber α stellt also eine rein lokale Störung dar, deren Wirkung mit der Entfernung von der gestörten Zelle rasch abnimmt. Die Einführung des Kettenendes hingegen stellt - im Vergleich zu periodischen Randbedingungen - eine erheblich drastischere Störung dar, welche die Symmetrie des betrachteten Systems teilweise aufhebt und zu grundlegend anderem Verhalten der Lösungen Anlaß gibt. In diesem Falle ist ja nicht nur eine Zelle, sondern "die Hälfte einer unendlichen Kette" gegenüber dem beidseitig unendlichen Fall abgeändert.

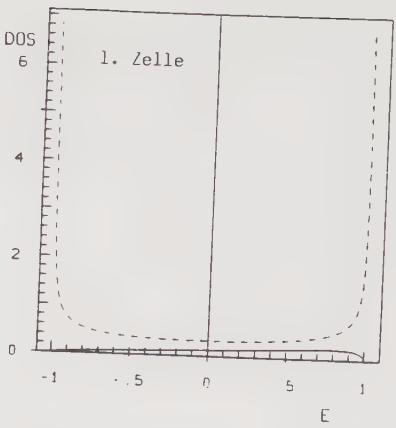
Für alle physikalisch beobachtbaren Größen gibt es aber stets eine "Verbreiterung der δ-Funktion" bzgl. der Energie, welche die Unterschiede in den mathematischen Lösungen zwischen der unendlichen und der halbunendlichen Kette bei hinreichender Entfernung vom Kettenende verwischt.

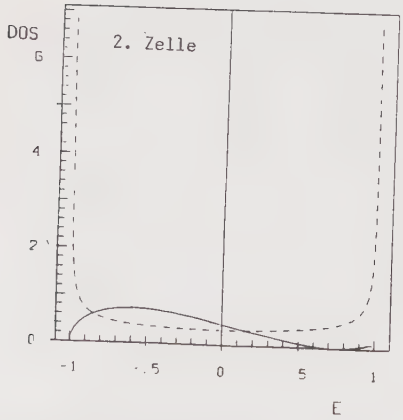
Abb. 6: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichten für das stark relaxierte Kettenende in Hückel-Näherung

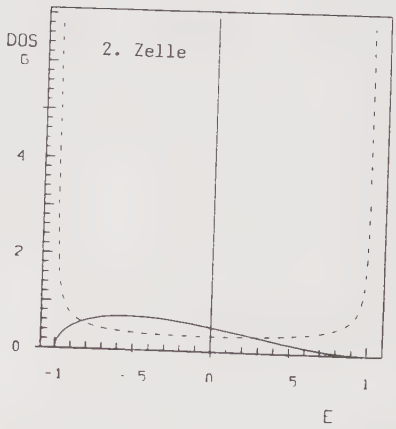
Hueckel $\alpha_1 = 0.75$

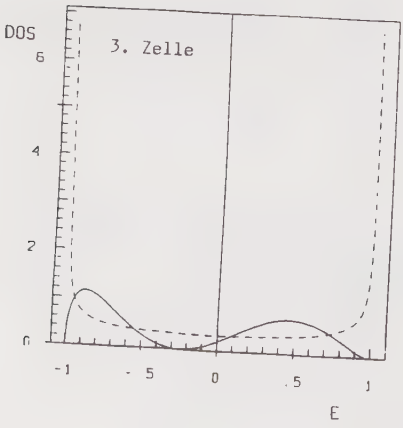


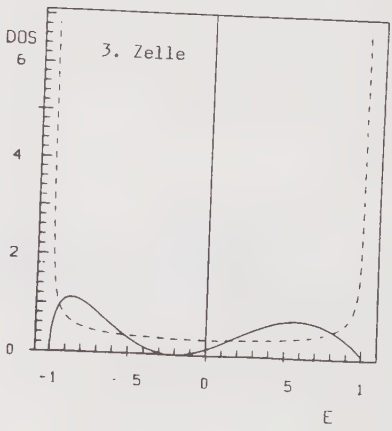
Hueckel $\alpha_1 = 1.00$

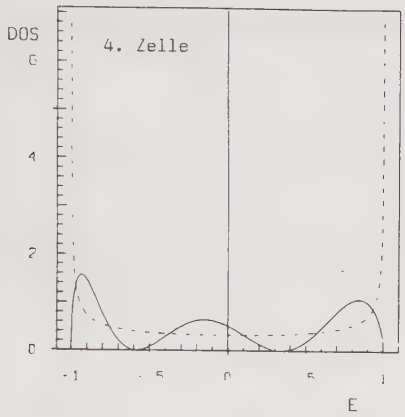


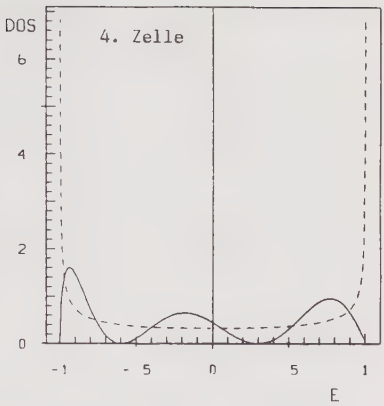


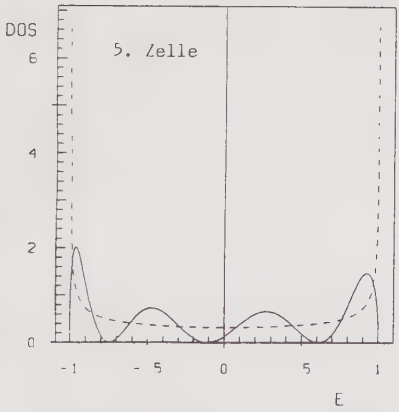


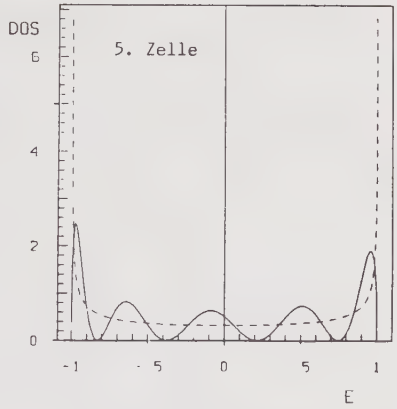


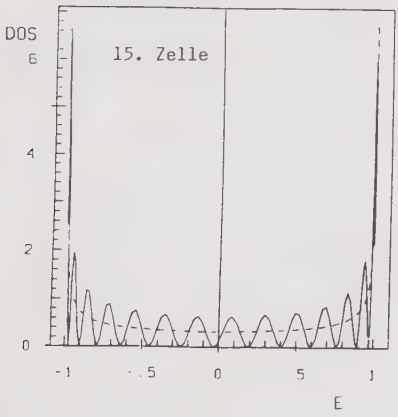


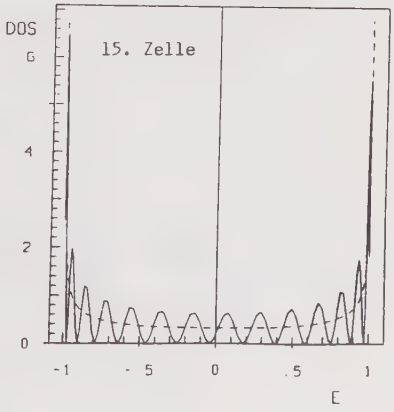

DOS
4. Zelle
E


DOS
4. Zelle
E


DOS
5. Zelle
E


DOS
5. Zelle
E


DOS
15. Zelle
E


DOS
15. Zelle
E

Genauigkeit der berechneten Population in Abhängigkeit von der Anzahl der Energiepunkte im Band

Die Ladungsdichte-Bindungsordnungs-Matrix $\underline{\underline{P}}$ wird durch Integration der dyadischen Produkte $\underline{c}\ \underline{c}^{+}$ (E) der Lösungsvektoren mit sich selbst über die Quantenzahl k (E) gewonnen. Für die numerische Rechnung wird das Integral durch eine Riemann'sche Summe um so besser angenähert, je feiner das Integrationsintervall (also der Bandbereich) unterteilt wird.

Im Hückelmodell ist die Population jeder Zelle genau bekannt: Aufgrund der Unflexibilität der formal zugrundeliegenden "Basis" muß sie bei voll besetztem Band in jeder Zelle exakt den Wert 2 haben. (Jede Zelle hat genau eine auf Eins normierte Basisfunktion, andererseits gibt es ebensoviele normierte Lösungsvektoren wie Zellen. Die Lösungsvektoren füllen also in ihrer Gesamtheit den vorhandenen Raum vollständig aus. Mithin ist jede Basisfunktion, also jede Zelle, voll mit einem Orbital und folglich mit 2 Elektronen besetzt.)

Tabelle 1.4 zeigt nun, wie gut dieser Wert erreicht wird, wenn man zur Integration verschieden dichte Netze von Energiepunkten verwendet. Die Erfahrung auch mit anderen Systemen hat gezeigt, daß für einen Überblick über die Ladungsverteilung i.a. 5o Punkte pro Band ausreichen. Will man genaue Werte haben, so hat sich die Wahl von 15o ... 2oo Punkten pro Band bewährt. Eine weitere Erhöhung der Punktzahl bringt nur selten eine weitere Verbesserung im Ergebnis, weil dann - insbesondere bei realistischeren Systemen - der mit der numerischen Integration gemachte Fehler gegenüber anderen Ungenauigkeiten in den Hintergrund tritt. Voraussetzung für eine sinnvolle Integration ist jeweils, daß die Bänder streng monoton verlaufen und nicht überlappen.

Zahl d. Punkte	5	1o	2o	5o	1oo	1ooo
1. Zelle	1.8333	1.9711	1.9957	1.9997	1.99996	2.00000
2. Zelle	1.5000	1.8937	1.9834	1.9988	1.99985	2.00000
3. Zelle	1.3333	1.7923	1.9641	1.9973	1.99966	2.00000
4. Zelle	1.5000	1.6991	1.9395	1.9953	1.99939	2.00000
5. Zelle	1.8333	1.6437	1.9118	1.9927	1.99905	2.00000

Tabelle 1.4: Genauigkeit der berechneten Population in Abhängigkeit von der Zahl der Energiepunkte im Band (Hückel-Modell, ideales Kettenende). Der exakte Wert der Population ist für jede Zelle 2.o

Population bei halbgefüllten ("metallischem") Band

Eine metallische Kette läßt sich im Hückel-Modell darstellen, indem man das eine vorhandene Band nur teilweise besetzt und als Leitungsband interpretiert.

Betrachten wir etwa halbgefüllte Bänder, so ist zur Berechnung der Population einer Zelle von E = -1 bis E = 0 über die lokale Zustandsdichte zu integrieren. Da nun die Lösungsvektoren nur noch halb so viel Raum beanspruchen wie die Basisfunktionen bieten, ist wieder Spielraum für eine unterschiedliche Population verschiedener Zellen gegeben.

Wie ein Blick auf die lokalen Zustandsdichten zeigt, wird für den unrelaxierten Fall $\alpha_1 = 0$ aufgrund der Symmetrie jede Zelle gleichmäßig halb gefüllt. Für $\alpha_1 \neq 0$ bringt die Asymmetrie der Zustandsdichten dagegen Verschiebungen in der Ladungsverteilung mit sich, und zwar in folgender Weise:

Bei Zellen mit ungeradem Zellindex (1., 3., ... Zelle) hat die Zustandsdichtekurve eine ungerade Zahl von Maxima. Das im unrelaxierten Fall zentral gelegene Maximum wandert durch die Störung nach rechts, also

in den unbesetzten Bereich. Folglich wird über diesen Peak nicht mehr bis zur Mitte integriert, der Zelle fehlen also Elektronen, sie ist positiv geladen.

Zellen mit geradem Zellindex haben dagegen eine gerade Zahl von Maxima, zentral liegt bei ihnen im unrelaxierten Fall ein Minimum, welches durch die Störung nach rechts wandert. Die Integration bis zur Bandmitte liefert daher einen Überschuß an Elektronen, die Zelle ist negativ geladen.

Man erhält also Ladungsoszillationen, die um so ausgeprägter sind, je stärker die Endzelle gestört ist. Tabelle 1.5 zeigt die Populationen der ersten 15 Zellen für die Parameterwerte $\alpha_1 = 0.00$, 0.25 und 0.5o .

Da die Zahl der Peaks mit dem Zellindex übereinstimmt, also beim Fortschreiten vom Kettenende weg immer weiter zunimmt, und andererseits die Ladungsunterschiede jeweils nur auf einen Teil eines einzelnen Peaks zurückgehen, so werden die Ladungsoszillationen mit der Entfernung vom Kettenende immer kleiner.

	$\alpha_1 = 0.00$	$\alpha_1 = 0.25$	$\alpha_1 = 0.5o$
1. Zelle	o.999714	o.612o46	o.363247
2. Zelle	o.999932	1.146581	1.212o16
3. Zelle	o.999677	o.9o7489	o.872496
4. Zelle	o.999844	1.o67332	1.o9o695
5. Zelle	o.999572	o.946349	o.928984
6. Zelle	o.9997o8	1.o43725	1.o575o7
7. Zelle	o.999413	o.96196o	o.95o599
8. Zelle	o.999521	1.o322o9	1.o419o2
9. Zelle	o.9992o1	o.97o312	o.96192o
1o. Zelle	o.999283	1.o25291	1.o32744
11. Zelle	o.998939	o.975433	o.9688o2
12. Zelle	o.998996	1.o2o597	1.o26643
13. Zelle	o.998629	o.978823	o.973354
14. Zelle	o.998663	1.o17139	1.o22221
15. Zelle	o.998274	o.981167	o.976521

Tabelle 1.5: Populationen bei halbgefülltem ("metallischem") Hückel-Band. Bei schwach gestörter Randzelle zeigen sich Oszillationen, die Randzelle ist positiv geladen (für negatives α_1 wäre sie negativ). Rechnung mit 1oo Punkten / Band

2. Ergebnisse auf der Grundlage von ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Berechnung von Endzuständen linearer Ketten mit dem Transfermatrix - Programm vorgestellt, die auf ab-initio-Rechnungen basieren.

Den Ausgangspunkt bilden dabei Kettenrechnungen nach dem von Del Re, Ladik und Biczó entwickelten ab-initio SCF-LCAO-CO Verfahren (self-consistent field linear combination of atomic orbitals crystal orbital; Kristallorbital-Rechnungen [1]), welche die Diagonal- und Nebendiagonalblöcke der Fock- und Überlappungsmatrizen sowie die Bandgrenzen unendlicher periodischer linearer Ketten bereitstellen. Des weiteren stellen die Kettenrechnungen die Ein- und Zweielektronenintegrale für eine SCF-Prozedur zur Verfügung.

Mithilfe dieser Daten werden dann mit dem entwickelten Transfermatrix-Programm die elektronischen Zustände am Ende entsprechender halb-unendlicher Ketten berechnet. Das Kettenende wird dabei auf verschiedene Weise modelliert. Insgesamt werden 5 Systeme untersucht:

1. Eine alternierende Li-Kette, wobei die Randzellen gegenüber dem periodischen Bereich durch Ergebnisse von Cluster-Rechnungen abgewandelt werden
2. Eine LiH-Kette, bei der eine (allerdings auf die 1. Randzelle beschränkte) SCF-Prozedur zur Konvergenz gebracht werden konnte
3. Eine HF-Kette (nur ideales Kettenende)
4. Eine H_2O-Kette (nur ideales Kettenende)
5. Eine Be-Kette mit Sauerstoff als Adsorbat

a. Die Lithium - Kette

Es wird eine lineare Kette von Li-Atomen mit alternierenden Abständen betrachtet. Jede Zelle enthält also zwei Li-Atome im Abstand d_1 = 2.6696 Å (≙ Li_2-Molekül), die Translationslänge beträgt 6.0591 Å, so daß der zweite Abstand zwischen Li-Atomen mit 3.3894 Å gerade jenem im fcc-Gitter entspricht (experimentelle Werte nach [102]). Dabei wurde eine Minimalbasis mit je einem 1s und einem 2s-Orbital je Li-Atom verwendet [89] . Diese Geometrie und Basis hatten sich bei Green's-Funktionsrechnungen bewährt, die M. Seel durchführte [48] . Vgl. hierzu auch Karpfen [103] .

Um neben einer Betrachtung des idealen Kettenendes auch Effekte einer Relaxierung untersuchen zu können, wurden in Anlehnung an das Vorgehen von Seel bei Green's-Funktionsrechnungen zusätzlich Ergebnisse einer Cluster-Rechnung verwendet. Dabei wurde ein Cluster von 7 Li_2-Einheiten in gleicher Geometrie, Basis und Nachbar-Wechselwirkung wie die Kette gerechnet; dessen erste bzw. erste und zweite Zelle lieferte die gestörten Fockmatrixblöcke am Rande der halbunendlichen Kette. (Die Verwendung von mehr als 2 gestörten Blöcken führte zu numerischem Versagen, desgleichen gelang es nicht, eine SCF-Prozedur mit idealem Kettenende als Start zur Konvergenz zu bringen.) Eine weitere Verbesserung des Modells bestand darin, die Fockmatrixblöcke der Cluster-Rechnung an jene der Kettenrechnung anzugleichen, indem die Differenz zwischen den Fockmatrixblöcken $\underline{\underline{A}}_4$, $\underline{\underline{B}}_4$ der 4. (mittleren) Zelle des Clusters und jenen der Kettenrechnung ($\underline{\underline{A}}$, $\underline{\underline{B}}$) von den gestörten Randblöcken $\underline{\underline{A}}_i$, $\underline{\underline{B}}_i$, (i=1,2) abgezogen wurde

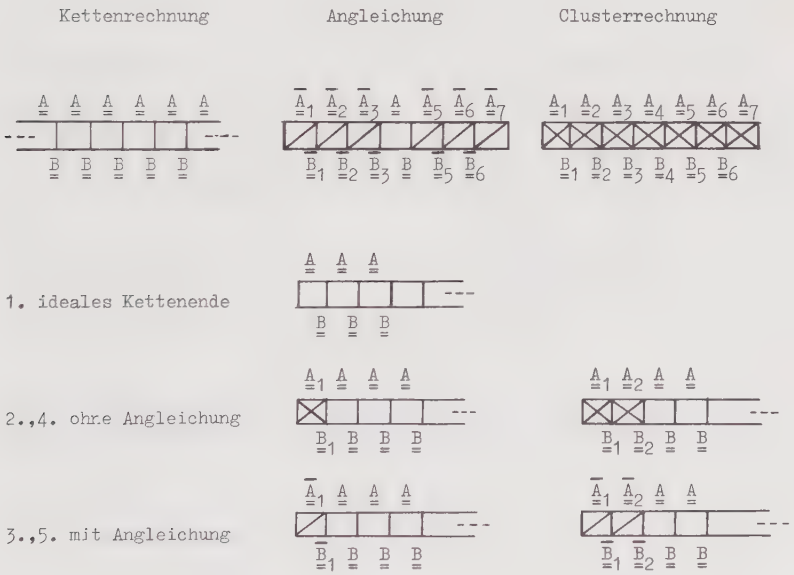
$$\overline{\underline{\underline{A}}}_i = \underline{\underline{A}}_i - \Delta\underline{\underline{A}}_4 \qquad (i=1,2) \qquad \text{wo} \quad \Delta\underline{\underline{A}}_4 = \underline{\underline{A}}_4 - \underline{\underline{A}}$$

$$\overline{\underline{\underline{B}}}_i = \underline{\underline{B}}_i - \Delta\underline{\underline{B}}_4 \qquad\qquad\qquad\qquad \Delta\underline{\underline{B}}_4 = \underline{\underline{B}}_4 - \underline{\underline{B}}$$

Dadurch wird erreicht, daß die mittlere Zelle des Clusters durch die gleichen Fockmatrixblöcke beschrieben wird wie eine Zelle der periodischen Kette.

Insgesamt werden somit 5 Modelle des Kettenendes behandelt:

1. Ideales Kettenende (keine Zelle gestört)
2. Erste Zelle durch Fockmatrizen aus Clusterrechnung beschrieben
3. Dgl., aber mit Anpassung
4. Zwei Randzellen durch Fockmatrizen aus Clusterrechnung beschrieben
5. Dgl., aber mit Anpassung



Zunächst zeigt Tab. 2.1 die Bandgrenzen der gerechneten Li_2 - Kette. In Tab. 2.2 sind Lage (auf der Energieskala) und Lokalisierung der gebundenen Zustände in den verschiedenen modellmäßig dargestellten Fällen angegeben.

Beim idealen Kettenende findet man nur einen gebundenen Zustand, der zwischen den beiden 1s-Bändern liegt. Wie man an der Auffüllung der Populationen sieht (Tab. 2.5), stammt er aus dem tiefsten Band.

Beim gestörten Kettenende werden aus dem 1. und 2. Band weitere Zustände abgespalten, und zwar um so mehr und um so weiter, je größer die Störung ist; sie liegen alle oberhalb des zweiten Bandes und sind ziemlich scharf auf ein Li-Atom lokalisiert. Der Zustand zwischen den Bändern ändert seine Lage geringfügig; er ist eher diffus lokalisiert und zwar stets von allen Zuständen am weitesten vom Kettenende entfernt.

Die Anpassung der Cluster-Matrixblöcke an die Kettenrechnung führt jeweils zu einer Verringerung der Störung und damit zu einem geringeren Abstand der Zustände von der Bandkante. Im Falle zweier gestörter Randzellen führt dies sogar dazu, daß der am 3. Li-Atom lokalisierte Zustand wieder in den Bandbereich hineinwandert.

Tab. 2.3 zeigt für die betrachteten fünf Fälle die LCAO-Koeffizienten der gebundenen Zustände, aus denen die Lokalisierung erkennbar wird.

	untere Bandkante	obere Bandkante
1. Band	-2.35956552	-2.35931792
2. Band	-2.35913227	-2.35879311
3. Band	-o.19362675	-o.12285719

Tabelle 2.1: Bandgrenzen der alternierenden Li_2 - Kette. Energien in a.u.

ideales Kettenende

-2.35915111 (1)

1 Zelle relaxiert mit Anpassung		1 Zelle relaxiert ohne Anpassung	
-2.35922615	(3)	-2.35922486	(3)
-2.35814999	(1)	-2.3573o759	(1)
-2.35356941	(2)	-2.35272o8o	(2)

2 Zellen relaxiert mit Anpassung		2 Zellen relaxiert ohne Anpassung	
-2.35925653	(5)	-2.35923355	(5)
		-2.35825689	(3)
-2.35815o33	(1)	-2.3573o644	(1)
-2.35692792	(4)	-2.356o8447	(4)
-2.35356857	(2)	-2.3527188o	(2)

Tabelle 2.2: Energien der gebundenen Zustände für die 5 betrachteten Modelle des Li - Kettenendes (Relaxierung durch Verwendung von Cluster-Resultaten). In Klammern ist jeweils angegeben, an welchem Li-Atom der betr. Zustand lokalisiert ist. Energien in a.u.

Zelle	1. Zelle				2. Zelle			
Atom	Li 1		Li 2		Li 3		Li 4	
AO	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
Energie	ideales Kettenende							
-2.35915111	0.7360	0.0247	0.3992	0.0063	0.3770	0.0117	0.2052	0.0033
	1 Zelle relaxiert ohne Anpassung							
-2.35922486	0.0251	0.0034	-0.0265	-0.0083	0.9212	0.0345	0.3125	0.0017
-2.35730759	-0.9907	-0.0365	-0.0189	0.0078	0.0298	-0.0004	-0.0092	-0.0000
-2.35272080	0.0177	0.0098	-0.9901	-0.0393	-0.0339	0.0068	0.0114	-0.0020
	1 Zelle relaxiert mit Anpassung							
-2.35922615	-0.0445	-0.0041	0.0302	0.0086	-0.9214	-0.0345	-0.3124	-0.0018
-2.35814999	-0.9895	-0.0363	-0.0201	0.0076	0.0541	0.0006	-0.0185	-0.0006
-2.35356941	0.0177	0.0098	-0.9899	-0.0393	-0.0387	0.0066	0.0131	-0.0019
	2 Zellen relaxiert ohne Anpassung							
-2.35923355	0.0049	0.0006	-0.0059	-0.0015	0.0610	0.0055	-0.0558	-0.0100
-2.35825689	-0.0575	-0.0050	0.0354	0.0099	-0.9850	-0.0393	-0.0306	0.0081
-2.35730644	0.9894	0.0364	0.0197	-0.0076	-0.0571	-0.0004	-0.0151	-0.0006
-2.35608447	-0.0135	0.0004	-0.0221	-0.0030	0.0246	0.0108	-0.9875	-0.0392
-2.35271880	-0.0178	-0.0098	0.9898	0.0392	0.0393	-0.0064	-0.0217	0.0015
	2 Zellen relaxiert mit Anpassung							
-2.35925653	0.0235	0.0022	-0.0173	-0.0045	0.3598	0.0175	-0.0634	-0.0128
-2.35815033	0.9894	0.0364	0.0197	-0.0076	-0.0569	-0.0004	-0.0147	-0.0005
-2.35692792	-0.0134	0.0004	-0.0219	-0.0030	0.0254	0.0108	-0.9851	-0.0389
-2.35356857	-0.0178	-0.0098	0.9898	0.0392	0.0393	-0.0064	-0.0216	0.0015

Zelle	3. Zelle				4. Zelle			
Atom	Li 5		Li 6		Li 7		Li 8	
AO	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
Energie	ideales Kettenende							
-2.35915111	0.2229	0.0070	0.1211	0.0019	0.1297	0.0040	0.0705	0.0011
	1 Zelle relaxiert ohne Anpassumg							
-2.35922486	0.1698	0.0058	0.0493	0.0000	0.0515	0.0018	0.0161	0.0000
-2.35730759	0.0008	0.0000	-0.0001	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000
-2.35272080	-0.0034	0.0004	0.0009	-0.0001	-0.0002	0.0000	0.0000	-0.0000
	1 Zelle relaxiert mit Anpassung							
-2.35922615	-0.1650	-0.0057	-0.0475	-0.0000	-0.0500	-0.0018	-0.0156	-0.0000
-2.35814999	-0.0021	0.0000	0.0009	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000
-2.35356941	-0.0038	0.0003	0.0010	-0.0001	-0.0003	0.0000	0.0000	-0.0000
	2 Zellen relaxiert ohne Anpassung							
-2.35923355	0.9240	0.0349	0.0379	-0.0000	0.0425	0.0015	0.0121	0.0000
-2.35825689	0.0734	0.0012	-0.0255	-0.0010	-0.0044	-0.0000	0.0019	0.0000
-2.35730644	-0.0026	0.0000	0.0008	0.0000	-0.0001	-0.0000	0.0000	0.0000
-2.35608447	-0.0704	0.0052	0.0242	-0.0011	-0.0054	0.0001	0.0014	-0.0000
-2.35271880	0.0030	-0.0003	-0.0008	0.0001	0.0002	-0.0000	0.0000	0.0000
	2 Zellen relaxiert mit Anpassung							
-2.35925653	0.8662	0.0331	0.3049	0.0025	0.0549	0.0016	0.0068	-0.0003
-2.35815033	-0.0047	-0.0000	0.0016	0.0000	0.0001	-0.0000	-0.0000	-0.0000
-2.35692792	-0.0960	0.0041	0.0336	-0.0005	-0.0057	-0.0000	0.0014	0.0000
-2.35356857	0.0035	-0.0003	-0.0009	0.0001	0.0002	-0.0000	-0.0000	0.0000

Tabelle 2 .3: LCAO-Koeffizienten der geb. Zustände für verschiedene Modelle des Li_2 - Kettenendes . Energien in a.u.

1. Band	Energie	φ = ka	n_{exp}	DOS	Li 1		Li 2		Li 3		Li 4		Li 5	
					1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
1	-2.3593345	2.2727	4	4865.95	-o.o733	o.oo41	-o.5968	-o.2735	o.8312	o.o26o	o.9898	o.o358	-o.9483	-o.o36o
2	-2.3593798	1.58oo	3	3545.81	-o.o687	o.oo85	-o.932o	-o.o438	o.9848	o.o433	o.3o13	o.oo14	o.o92o	-o.oo79
3	-2.3594417	1.o7oo	3	2307.74	-o.o188	o.o112	-o.952o	-o.o468	o.8515	o.o5o8	-o.6631	-o.o439	o.8438	o.o374
4	-2.3595o3	o.6825	2	2213.92	-o.o15o	-o.o1o2	o.7357	o.o378	-o.6287	-o.o45o	o.9869	o.o586	-o.9685	-o.o599
5	-2.359548	o.3327	2	2456.85	-o.o17o	-o.oo59	o.393o	o.o2o8	-o.3366	-o.o264	o.6686	o.o394	-o.6218	-o.o44o
2. Band														
1	-2.358815	2.5925	2	269o.85	-o.6438	-o.o213	o.71o4	o.o241	o.8531	o.o338	-o.97o4	-o.o354	-o.9921	-o.o37o
2	-2.358877	2.o678	2	22o7.58	-o.7343	-o.o338	o.9739	o.o366	o.941o	o.o329	-o.5138	-o.o257	-o.1691	o.oo1o
3	-2.358962	1.5739	2	1833.41	-o.8449	-o.o379	o.8o84	o.o357	o.5561	o.o113	o.5399	o.o1o5	o.8218	o.o358
4	-2.359o47	1.o91o	3	2166.o6	-o.8552	-o.o357	o.3732	o.o231	o.129o	-o.oo7o	o.9924	o.o328	o.9324	o.o263
5	-2.3591o9	o.5746	3	2648.34	-o.7153	-o.o269	-o.o649	o.oo61	-o.1486	-o.o113	o.514o	o.o2o5	o.4o56	o.oo44
3. Band														
1	-o.127597	2.8oo2	5	9.47	-o.1472	o.5o27	-o.o766	o.2531	o.22o4	-o.7377	o.1676	-o.5463	-o.2729	o.9155
2	-o.14o549	2.4147	5	8.82	-o.26o8	o.8668	-o.1697	o.5476	o.2961	-o.9655	o.2923	-o.9563	-o.1893	o.62o8
3	-o.158241	1.95o5	5	9.23	o.3o93	-o.9882	o.2627	-o.8148	-o.1297	o.4o73	-o.2366	o.74o8	-o.2o53	o.64o8
4	-o.175934	1.3885	5	12.69	-o.2696	o.823o	-o.2923	o.8663	-o.1753	o.5258	-o.o73o	o.2182	o.2oo1	-o.5989
5	-o.188886	o.7282	5	16.22	o.152o	-o.4454	o.197o	-o.6645	o.2675	-o.7711	o.2774	-o.7987	o.25o3	-o.722o

Tabelle 2 .4: Dispersion, Abklinglänge der Störung, Zustandsdichte und die ersten LCAO-Koeffizenten der Lösungsvektoren für je 5 Punkte pro Band für das Li_2 - Kettenende mit einer relaxierten Randzelle. Energien in a.u.

Die Lage der gebundenen Zustände wird durch die Nullstellen der Funktion det $M_1(E)$ bestimmt. In Abb.6 ist der Verlauf dieser Funktion am Beispiel des Bereichs unmittelbar oberhalb des 2. Bandes bei zwei gestörten Randzellen ohne Anpassung (Fall 4) gezeigt, wo sich vier gebundene Zustände befinden. In diesem Bereich kann man alle auftretenden Probleme veranschaulichen:

Zum einen erkennt man (die beiden Zeichnungen haben einen stark verschiedenen Maßstab in y-Richtung), daß die Funktion det $M_1(E)$ in ihrer Größenordnung sehr stark variiert, was das Auffinden von Nullstellen ziemlich erschwert. Es erfordert ein sehr dichtes Netz von Energiepunkten, was sich natürlich in der Rechenzeit stark bemerkbar macht. Ist die Lage der gebundenen Zustände wenigstens ungefähr bekannt - etwa aufgrund fehlender Elektronen in der Population, wenn alle Bänder bereits aufgefüllt sind - so kann man in solchen Energiebereichen geziehlt suchen. Fehlt etwa ein Elektronenpaar in einem oder mehreren 1s-AO's, so ist zu erwarten, daß ein gebundener Zustand energetisch in der Nähe eines 1s-Bandes liegt. Diese Suche verschlingt insgesamt den weitaus größten Teil der Rechenzeit. Hat man die Zustände einmal gefunden, so dauern weitere Rechnungen natürlich nicht mehr so lange, weil man die Positionen mit eingeben kann.

Ein weiteres Problem ist, daß aufgrund der inneren Freiheitsgrade der Eigenvektormatrix $\underline{Q}$ - trotz aller Bemühungen, diese mit der Energie stetig zu variieren - immer wieder unsignifikante Vorzeichenwechsel vorkommen. Dies ist auf dem rechten Teil der Abbildung bei 5 zu erkennen: Das Vorzeichen klappt um, aber der Betrag der Funktion ändert sich nicht. Hier liegt also kein gebundener Zustand vor. Daher kann sich die Suche nach Nullstellen nur am Betrag und nicht am Vorzeichen der Funktion orientieren, was eine weitere Erschwernis darstellt.

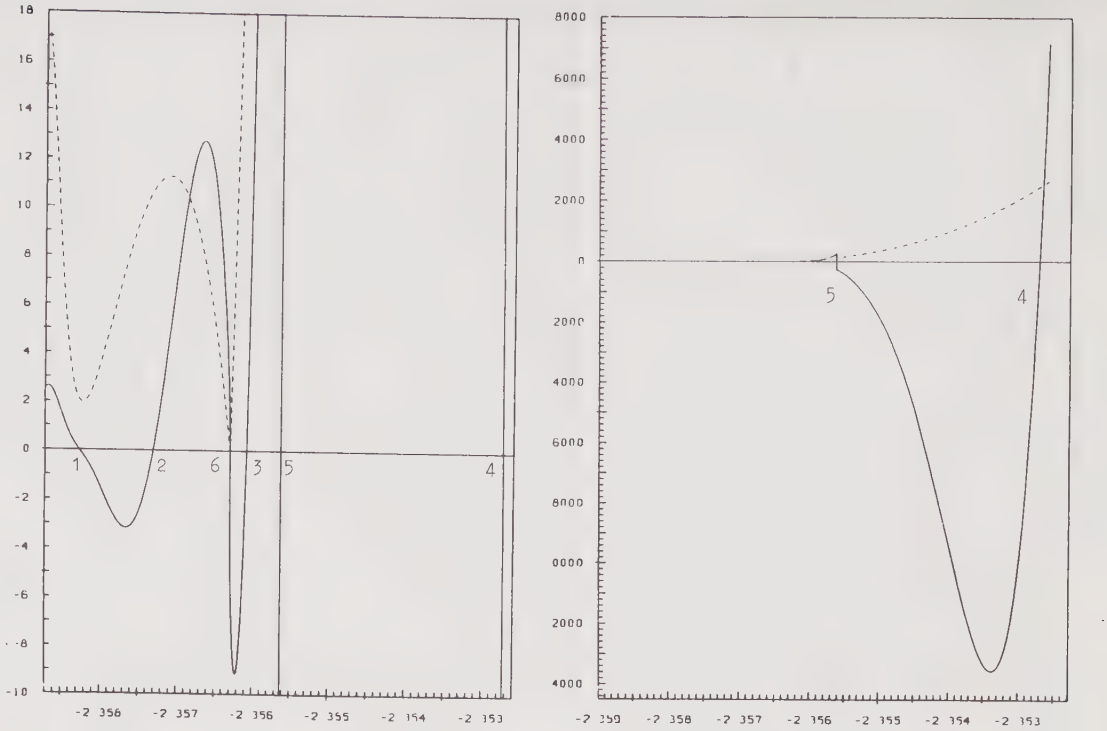


Abb. 6: Verlauf der Funktion det $\underline{\underline{M}}_1$ (E) oberhalb des 2. Bandes bei 2 angeglichen relaxierten Randzellen. Die Nullstellen 1 - 4 entsprechen gebundenen Zuständen, 5 ist ein unsignifikanter Vorzeichenwechsel, bei 6 ist die Transfermatrix nicht diagonalisierbar. Gestrichelt det $\underline{\underline{Q}}$

Schließlich ist in den Zeichnungen gestrichelt die Determinante der Eigenvektormatrix $\underline{\underline{Q}}$ eingezeichnet. (Der Wert dieser Determinante liegt zwischen 0 und 1; er wurde mit einem passenden Maßstabsfaktor multipliziert, um eine simultane Darstellung beider Kurven auf einer Zeichnung zu ermöglichen.) Im Punkt 6 haben det $\underline{\underline{M}}_1$ und det $\underline{\underline{Q}}$ eine simultane Nullstelle. Auch diese bedeutet keinen gebundenen Zustand, da $\underline{\underline{Q}}$ hier nicht diagonalisierbar ist. Es bleiben also die "echten" Nullstellen 1 bis 4 , die die Lage der 4 gebundenen Zustände markieren.

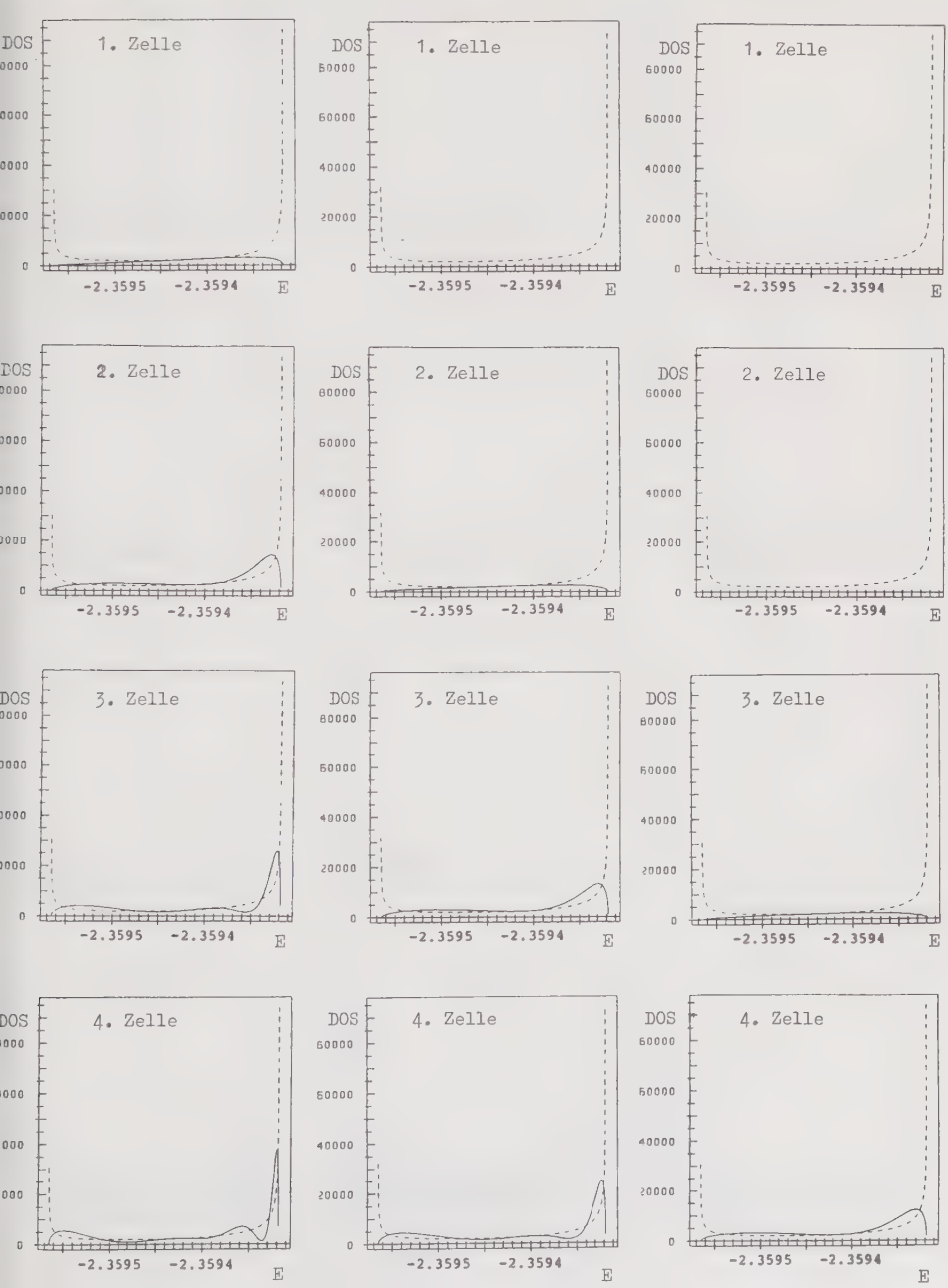
Als nächstes werden die Kontinuumszustände betrachtet. Tab. 2.4 zeigt exemplarisch (1 Randzelle gestört) für je 5 Punkte pro Band die inverse Dispersion k(E), Abklinglänge n_{exp} der Randstörung (=Zahl der Zellen, nach denen die Wellenfunktion rein periodisches Verhalten aufweist), Zustandsdichte und erste LCAO-Koeffizienten der Wellenfunktionen. Letztere haben auch hier, wie im Hückel-Modell, oszillierendes Verhalten. Oberhalb der Zeile sind jeweils die LCAO-Koeffizienten des zuerst berechneten Startvektors $\underline{x}_{p+1} = \underline{x}_2$ eingetragen; sie stimmen mit den darunter stehenden Koeffizienten, die an den Rand und wieder zurück transferiert wurden, überein. Treten hier Abweichungen auf, so zeigt das, daß die Rechnung durch eine zu große Zahl als gestört behandelter Randzellen numerisch instabil geworden ist.

In Abb.7 sind für 0, 1 bzw. 2 gestörte Randzellen (jeweils mit Anpassung) die lokalen Zustandsdichten der ersten Zellen für die 3 besetzten Bänder dargestellt.

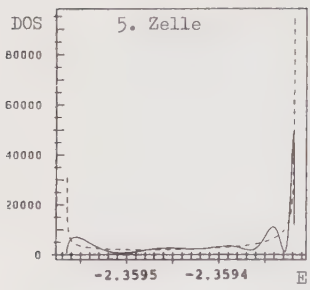
Abb. 7: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichten am Li_2 - Kettenende

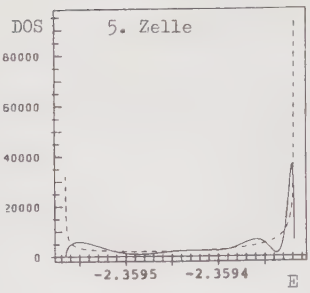
L i t h i u m Li_2 - Kette 1. Band (Core)

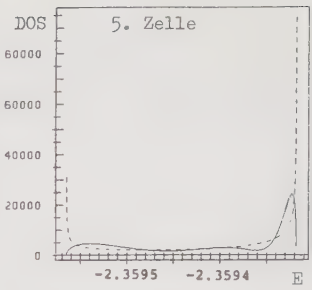
ideales Kettenende | 1 Zelle relaxiert | 2 Zellen relaxiert

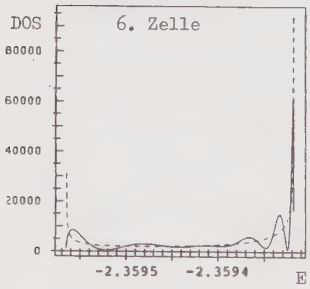


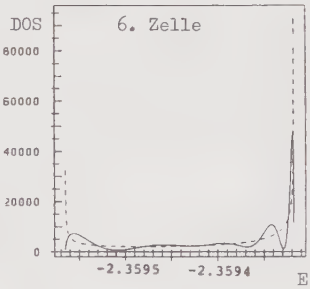
ideales Kettenende | 1 Zelle relaxiert | 2 Zellen relaxiert

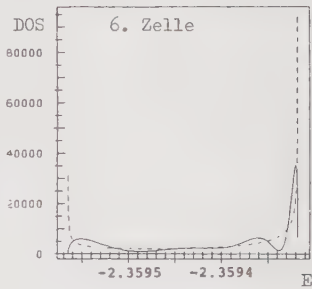


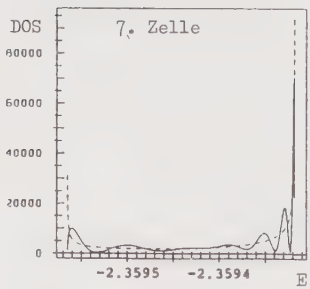


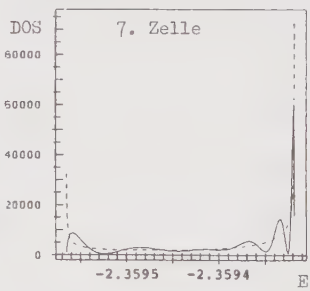


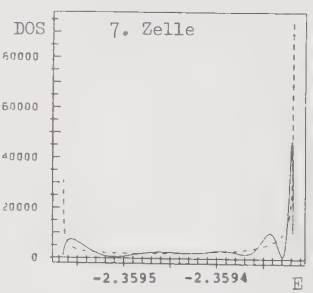


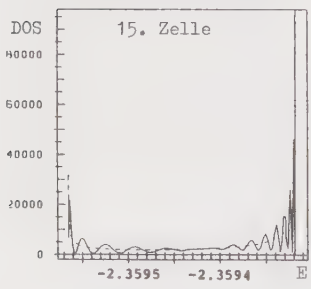


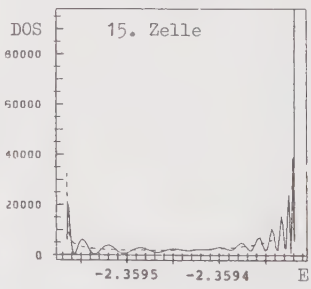


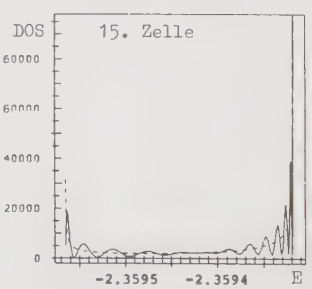




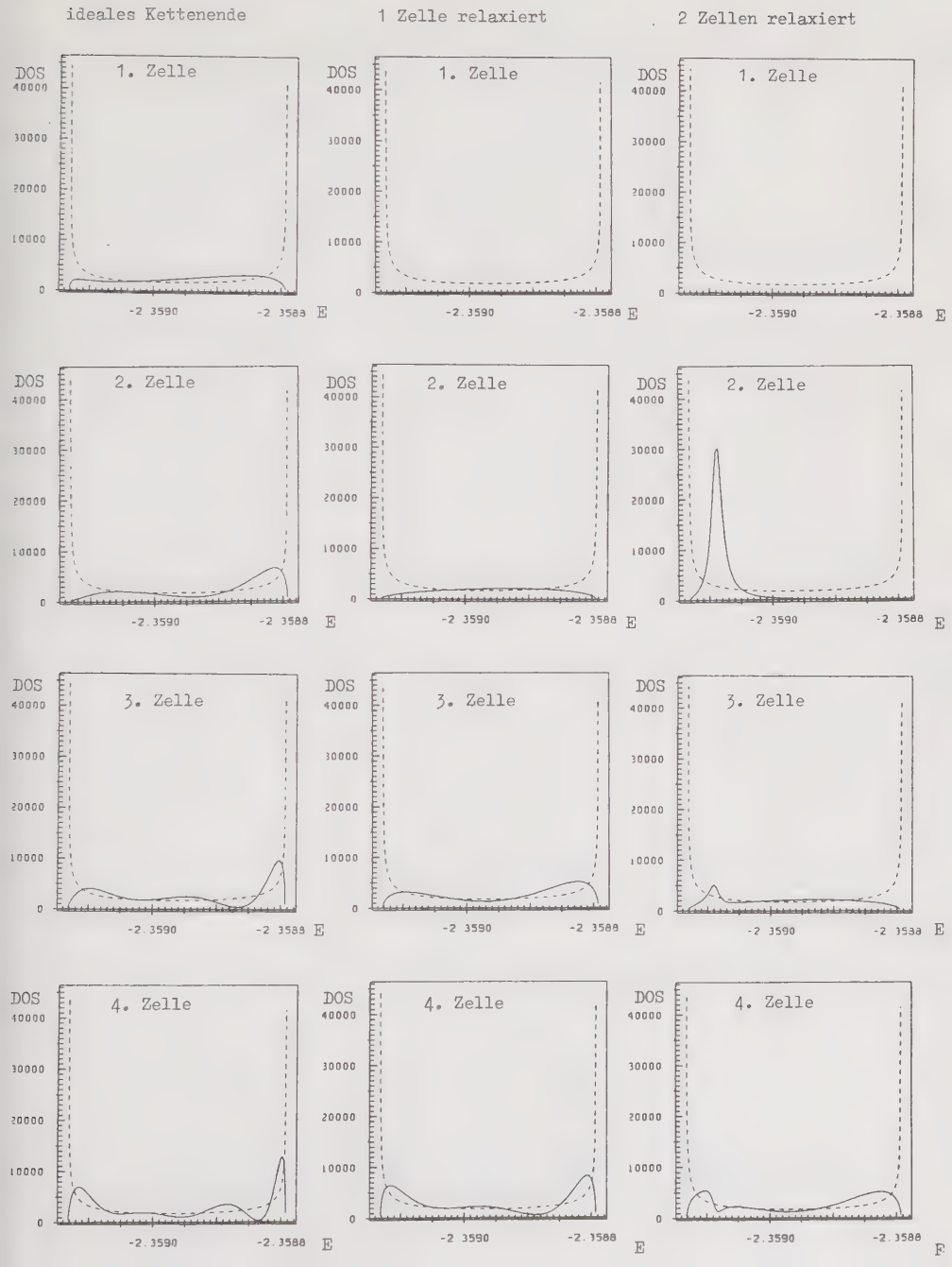


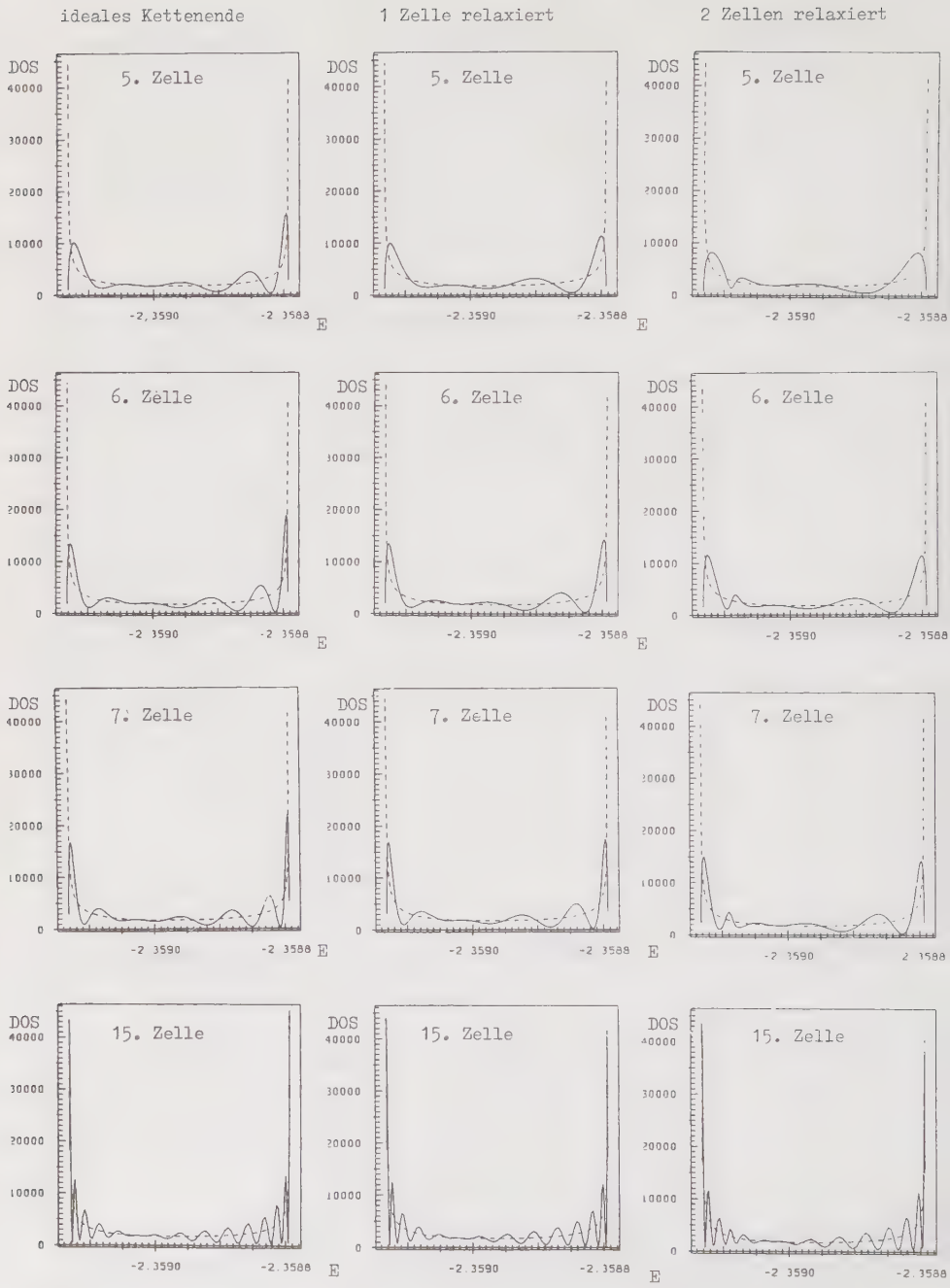






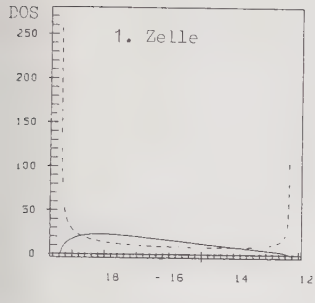
L i t h i u m Li_2 - Kette 2. Band (Core)



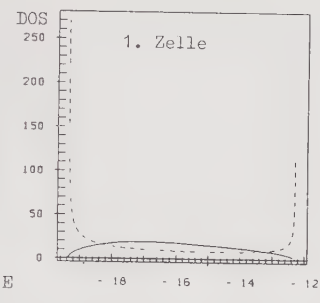

ideales Kettenende
1 Zelle relaxiert
2 Zellen relaxiert
DOS
E
5. Zelle
6. Zelle
7. Zelle
15. Zelle
40000
30000
20000
10000
0
-2.3590
-2.3588

L i t h i u m Li_2 - Kette 3. Band (Valenzband)

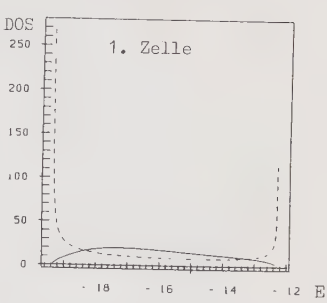
ideales Kettenende

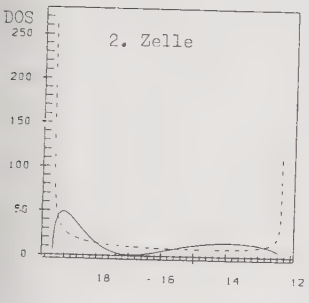


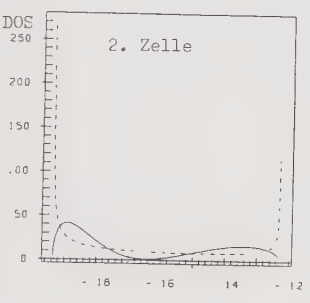
1 Zelle relaxiert

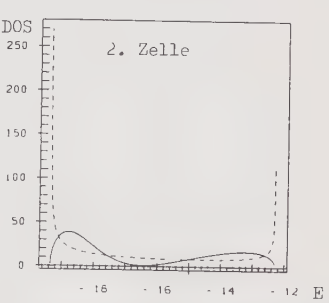


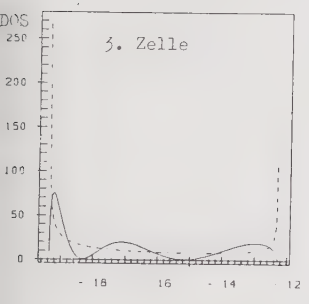
2 Zellen relaxiert

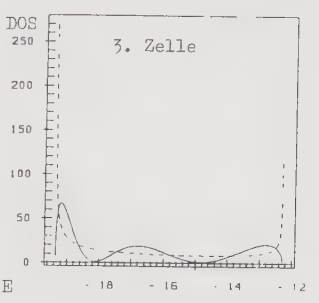


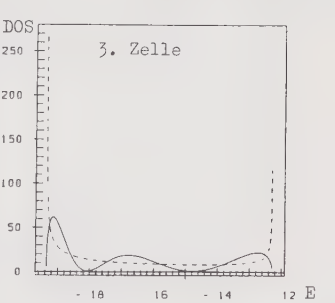


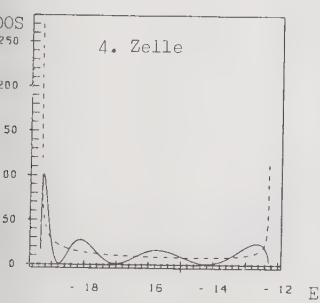


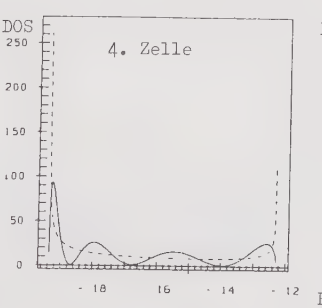


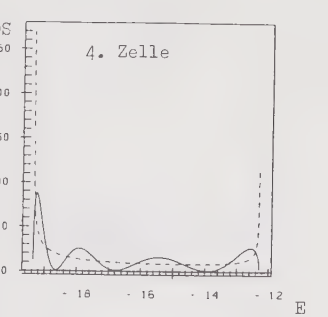








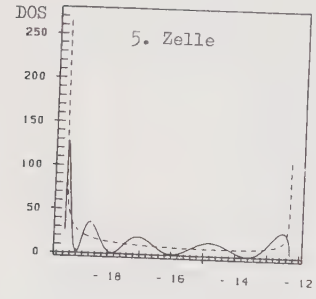


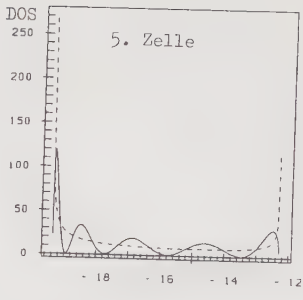


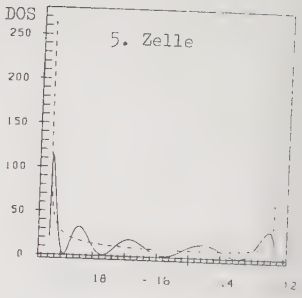
ideales Kettenende

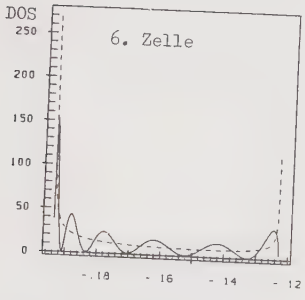
1 Zelle relaxiert

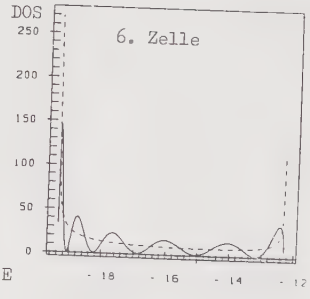
2 Zellen relaxiert

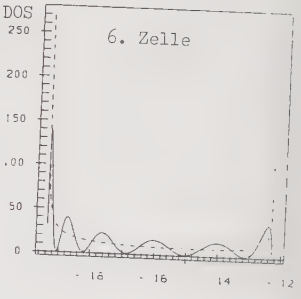


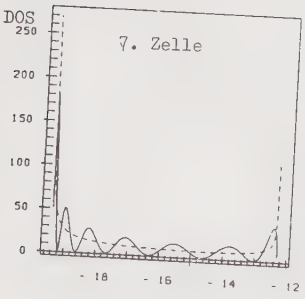


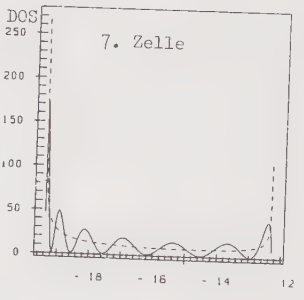


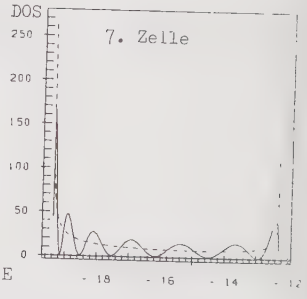


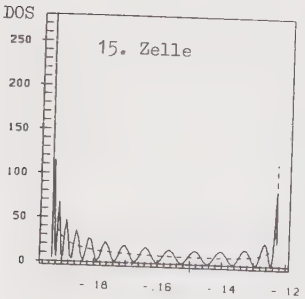


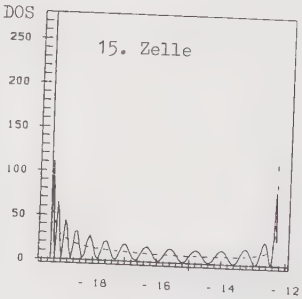


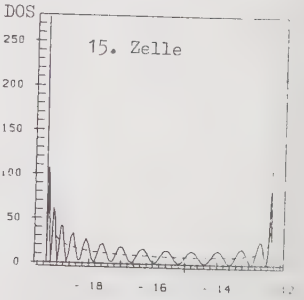












Man erkennt, daß die beiden Core-Bänder am Rand - entsprechend der Zahl der gebundenen Zustände - mit zunehmender Zahl gestörter Zellen immer weniger Beiträge liefern. Besonders bemerkenswert ist die (relaxierte) Resonanz, die sich im Falle zweier gestörter Randzellen im 2. Band in der 2. Zelle aufbaut. Dies zeigt, daß möglicherweise interessante Erscheinungen erst bei relativ guter Beschreibung der Randstörung sichtbar werden.

Das Valenzband zeigt sich dagegen von der Variation in der Randstörung weitgehend unbeeindruckt; die nebeneinanderliegenden 3 Bilder unterscheiden sich kaum und weichen auch nur wenig von jenen im einfachen Hückel-Fall ab. Tab. 2.5 zeigt schließlich für alle betrachteten Fälle, wie die Population schrittweise von den drei Bändern und dann den gebundenen Zuständen aufgefüllt wird. Bemerkenswert ist insbesondere, daß sich die durch die verschiedenen Störungen hervorgerufenen und im einzelnen durchaus drastisch verschiedenen Beiträge schlußendlich so kompensieren, als sei "fast" nichts geschehen. In der Gesamt-Population unterscheiden sich die drei Fälle kaum, obwohl verschieden viele und verschieden lokalisierte gebundene Zustände auftreten und auch die Änderungen der lokalen Zustandsdichten, also im wesentlichen der Wellenfunktionen im Kontinuum, durchaus erheblich sind.

Zelle	1. Zelle				2. Zelle			
Atom	Li 1		Li 2		Li 3		Li 4	
AO	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
	ideales Kettenende							
1. Band	o.oo5	o.oo1	o.924	o.o11	1.o4o	o.o11	o.989	o.o1o
2. Band	o.886	o.oo7	o.733	o.oo6	o.651	o.oo5	o.9o6	o.oo9
3. Band	o.o11	1.2o7	o.o1o	1.o59	o.o1o	1.o86	o.o1o	1.o86
geb. Zust.	1.o93	o.o11	o.321	o.oo2	o.287	o.oo3	o.o85	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.995	1.226	1.988	1.o78	1.988	1.1o5	1.99o	1.1o5
	1 Zelle relaxiert ohne Anpassung							
1. Band	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.o15	o.ooo	o.886	o.o1o
2. Band	o.oo1	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.25o	o.oo2	o.896	o.oo9
3. Band	o.o1o	1.1o1	o.o11	1.163	o.o1o	1.o87	o.o1o	1.o92
1. geb.Zust.	o.oo1	o.ooo	o.oo1	o.ooo	1.712	o.o18	o.197	o.ooo
2. geb.Zust.	1.979	o.o19	o.ooo	o.ooo	o.oo2	o.ooo	o.ooo	o.ooo
3. geb.Zust.	o.oo1	o.ooo	1.979	o.oo2	o.oo2	o.ooo	o.oo1	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.992	1.12o	1.992	1.183	1.991	1.1o7	1.99o	1.111
	1 Zelle relaxiert mit Anpassung							
1. Band	o.oo1	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.o16	o.ooo	o.884	o.o1o
2. Band	o.oo2	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.244	o.oo2	o.898	o.oo9
3. Band	o.o1o	1.1o1	o.o11	1.163	o.o1o	1.o86	o.o1o	1.o92
1. geb.Zust.	o.oo4	o.ooo	o.oo2	o.ooo	1.713	o.o19	o.196	o.ooo
2. geb.Zust.	1.974	o.o19	o.oo1	o.ooo	o.oo5	o.ooo	o.oo1	o.ooo
3. geb.Zust.	o.oo1	o.ooo	1.977	o.ooo	o.oo3	o.ooo	o.oo1	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.992	1.12o	1.992	1.163	1.991	1.1o7	1.99o	1.111
	2 Zellen relaxiert ohne Anpassung							
1. Band	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.oo1	o.ooo
2. Band	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.oo4	o.ooo	o.oo3	o.ooo
3. Band	o.o1o	1.1oo	o.o11	1.165	o.o1o	1.o8o	o.o1o	1.1oo
1. geb.Zust.	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.oo8	o.ooo	o.oo6	o.ooo
2. geb.Zust.	o.oo7	o.ooo	o.oo3	o.ooo	1.957	o.o2o	o.oo2	o.ooo
3. geb.Zust.	1.974	o.o19	o.ooo	o.ooo	o.o1o	o.ooo	o.oo1	o.ooo
4. geb.Zust.	o.ooo	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.ooo	o.ooo	1.967	o.o2o
5. geb.Zust.	o.oo1	o.ooo	1.977	o.o2o	o.oo1	o.ooo	o.oo1	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.992	1.119	1.992	1.185	1.991	1.1oo	1.991	1.12o
	2 Zellen relaxiert mit Anpassung							
1. Band	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.o16	o.ooo	o.oo3	o.ooo
2. Band	o.oo6	o.ooo	o.oo2	o.ooo	1.696	o.o18	o.o11	o.ooo
3. Band	o.oo9	1.1o1	o.o11	1.164	o.o11	1.o79	o.o1o	1.1oo
1. geb.Zust.	o.oo2	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.261	o.oo3	o.oo8	o.ooo
2. geb.Zust.	1.973	o.o19	o.ooo	o.ooo	o.oo6	o.ooo	o.ooo	o.ooo
3. geb.Zust.	o.oo1	o.ooo	o.oo1	o.ooo	o.oo2	o.ooo	1.958	o.o2o
4. geb.Zust.	o.ooo	o.ooo	1.977	o.o2o	o.oo3	o.ooo	o.oo1	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.991	1.12o	1.992	1.184	1.995	1.1oo	1.991	1.12o

Tabelle 2.5: Populationsanalyse der versch. Modelle des Li_2 - Kettenendes. Bänder und geb. Zustände sind nach aufsteigender Energie geordnet

Als nächstes soll auf die numerische Stabilität der Rechnungen in Abhängigkeit von der Zahl der gestörten Randzellen eingegangen werden.

Zustandekommen und Auswirkung numerischer Fehler bei einer zu großen Zahl als gestört behandelter Randzellen werden in Tab. 2.6 gezeigt. Hier wurde das ideale Kettenende gerechnet - alle Fockmatrixblöcke sind gleich - dabei aber das Programm so gesteuert, daß es die ersten 3 bzw. 5 Zellen formal als gestört behandelt. Da es sich - egal ob $n_p = 0$, 3 oder 5 Randzellen formal als gestört behandelt werden - in allen 3 Fällen um dasselbe Gleichungssystem handelt, müßten die Lösungen theoretisch gleich sein.

Tab. 2.6a zeigt die ersten LCAO-Koeffizienten des Lösungsvektors für je einen festen, für alle 3 Fälle identisch gewählten Energiepunkt in jedem der 3 Bänder. Wie man sieht, stimmen die Lösungsvektoren im 1. Core-Band für $n_p = 0$, 3 und 5 bis auf 4 Stellen überein (würde man mehr Ziffern angeben, gäbe es geringfügige Abweichungen). Im 2. Core-Band gibt es für $n_p = 5$ bereits Abweichungen, und im Valenzband sind die Werte schon für $n_p = 3$ völlig falsch.

Wie man Tab. 2.6b entnimmt, hängen die numerischen Probleme wesentlich mit der Fehlerfortpflanzung bei wiederholten Matrixmultiplikationen zusammen. Wie bei der theoretischen Untersuchung der numerischen Fehler ausgeführt, wird hier der Startvektor $\underline{x}_{p+1}$ mit dem theoretisch identischen $\underline{\underline{T}}^{-p}\,\underline{x}_{p+1}$ verglichen. Wie man sieht, ergeben sich bei Berücksichtigung von 4 Ziffern für $n_p = 3$ bereits geringe Abweichungen im Valenzband, während für $n_p = 5$ sowohl der Core- als auch in weitaus stärkerem Maße der Valenzbereich fehlerbehaftet ist. Es sei daran erinnert, daß diese Abweichung nur ein Indikator für das Auftreten numerischer Probleme und nicht etwa der einzige Fehler ist. Werden die Matrixmultiplikationen numerisch instabil, so steckt ja auch in der Matrix des zu lösenden LGS und damit im Startvektor selbst bereits ein entsprechender Fehler. Allerdings sind

für die Berechnung der Matrix des LGS, welches den Startvektor bestimmt, nur halb so viele Multiplikationen von Transfermatrizen erforderlich wie für das Hin- und Her-Transferieren des Startvektors. Daher erkennt man für $n_p = 5$ noch keine Abweichung bei den ersten LCAO-Koeffizienten des 1. Bandes, wohl aber bei jenen des Startvektors.

Tab. 2.6c stellt schließlich die Auswirkung auf die Populationen der einzelnen Bänder dar. Es zeigt sich, daß insbesondere die Beiträge des Valenzbandes verkümmert sind; statt etwa 1.0 liefert es für $n_p = 3$ nur : 0.3 und für $n_p = 5$ gar nur 0.1. Daß von den numerischen Problemen zunächst das Valenzband betroffen ist, wird bei einer Betrachtung der Eigenwerte $|\tau_i|$ der periodischen Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ einsichtig. Der nach unseren Überlegungen zur wahrscheinlichen Fehlerfortpflanzung bei Matrixmultiplikationen charakteristische Faktor $f = |\tau_{max}|$ hat, wie ein Blick auf Tab. 2.7 zeigt, im Bereich der Core-Bänder etwa den Wert 10^3, im Bereich der Valenzbänder dagegen 10^5, so daß ab $n_p \gtrsim \lg(10^{15}) / \lg(10^5) = 3$ mit numerischer Instabilität zu rechnen ist. Das numerische Verhalten stimmt also mit unserer Abschätzung überein.

Noch schlechter werden die Ergebnisse, wenn man anstelle des idealen Kettenendes für den Rechenversuch mit $n_p = 3$ bzw. $n_p = 5$ ein relaxiertes Kettenende betrachtet, bei dem die ersten 3 bzw. 4 ersten Fockmatrixblöcke wieder der Clusterrechnung entnommen werden. In Tab. 2.6d sind die entsprechenden Populationen eingetragen, die nunmehr völlig falsch gerechnet werden. Der Unterschied in den Rechenfehlern zwischen idealem und relaxiertem Kettenende liegt an den im Programm vorhandenen Zwischenkorrekturen, die aufgrund ihrer Konstruktion im Falle des idealen Kettenendes ein relatives Maximum an numerischer Stabilisierung bereitstellen (siehe Kap. Fehlerfortpflanzung).

Diese Rechenergebnisse zeigen - in Übereinstimmung mit unserer Fehlerabschätzung - daß bei der Li_2 - Kette aus numerischen Gründen nur 2 als gestört angenommene Randzellen zuverlässig gerechnet werden können.

a. Vergleich entsprechender LCAO-Koeffizienten der 3 Bänder

Band	n_p	Li 1		Li 2		Li 3		Fehler
		1s	2s	1s	2s	1s	2s	
1.	0	-o.o75	o.oo4	-o.597	-o.o27	o.831	o.o26	-
	3	o.o73	-o.oo4	o.597	o.o27	-o.831	-o.o26	-
	5	-o.o73	-o.oo4	-o.597	-o.o27	o.831	o.o26	-
2.	0	-o.464	-o.o21	o.71o	o.o24	o.853	o.o34	-
	3	-o.464	-o.o21	o.71o	o.o24	o.853	o.o34	-
	5	o.344	o.oo3	-o.197	-o.oo6	-o.295	-o.o13	X
3.	0	o.1o7	-o.359	o.o82	-o.275	-o.133	o.445	-
	3	o.oo6	-o.o19	o.oo3	-o.o1o	-o.oo9	o.o28	X
	5	o.ooo	-o.ooo	-o.ooo	o.ooo	o.ooo	-o.ooo	X

b. Vergleich Startvektor — an den Rand und zurück transferierter Teilvektor

Band	n_p	$\underline{x}_{p+1}$ (Startvektor)				$\underline{\underline{R}}\cdot\underline{\underline{R}}^{-1}\underline{x}_{p+1}$ (transferiert)				Fehler
		Li p+1		Li p+2		Li p+1		Li p+2		
		1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s	
1.	3	-o.398	-o.o21	o.127	o.o11	-o.398	-o.o21	o.127	o.o11	-
	5	-o.953	-o.o33	-o.947	-o.o32	-o.96o	-o.o33	-o.947	-o.o32	(X)
2.	3	o.84o	o.o29	-o.625	-o.o26	o.84o	o.o29	-o.625	-o.o26	-
	5	o.o87	o.oo7	-o.392	-o.o11	o.o86	o.oo7	-o.392	-o.o11	(X)
3.	3	-o.oo9	o.o4o	o.oo8	o.o85	-o.o11	o.o38	-o.o11	o.o37	X
	5	-o.oo1	o.oo1	-o.o15	o.oo2	-o.ooo	o.ooo	-o.ooo	o.ooo	X

c. Vergleich der Population aus Kontinuumszuständen für ideales Kettenende

Band	n_p	Li 1		Li 2		Li 3		Fehler
		1s	2s	1s	2s	1s	2s	
1.	0	o.oo5	o.oo1	o.924	o.o11	1.o4o	o.o11	-
	3	o.oo5	o.oo1	o.924	o.o11	1.o4o	o.o11	-
	5	o.oo5	o.oo1	o.925	o.o11	o.o41	o.o11	(X)
2.	0	o.886	o.oo7	o.733	o.oo6	o.651	o.oo5	-
	3	o.886	o.oo7	o.733	o.oo6	o.651	o.oo5	-
	5	o.887	o.oo7	o.734	o.oo6	o.653	o.oo5	(X)
3.	0	o.o11	1.2o7	o.o1o	1.o59	o.o1o	1.o86	-
	3	o.oo3	o.323	o.oo3	o.286	o.oo1	o.o61	X
	5	o.oo2	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	X

d. Berechnete Populationen für relaxiertes Kettenende (sämtlich völlig falsch)

Band	n_p	Li 1		Li 4		Li 17		Li 2o	
		1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
1.	3	$1o^{-6}$	$1o^{-7}$	$1o^{-4}$	$1o^{-5}$	12.48	o.o13	12.46	o.128
	5	$1o^{-7}$	$1o^{-9}$	$1o^{-5}$	$1o^{-6}$	336.3o	3.383	335.26	3.372
2.	3	$1o^{-5}$	$1o^{-8}$	$1o^{-4}$	$1o^{-5}$	8.52	o.oo7	8.51	o.o74
	5	$1o^{-6}$	$1o^{-8}$	$1o^{-4}$	$1o^{-6}$	31.49	o.271	31.47	o.271
3.	3	o.o22	2.357	o.o23	2.377	o.o2o	2.o19	o.o3o	2.3o4
	5	$1o^{-6}$	$1o^{-8}$	$1o^{-4}$	$1o^{-6}$	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo

Tabelle 2 .6: Auswirkung numerischer Fehler auf Rechenergebnisse der Li_2 - Kette für 3 bzw 5 als gestört behandelte Randzellen. (a.-c. ideales, d. relaxiertes Kettenende)

Energie	$\lvert\tau_1\rvert$	$\lvert\tau_2\rvert$	$\lvert\tau_3\rvert$	$\lvert\tau_4\rvert$	$\lvert\tau_5\rvert$	$\lvert\tau_6\rvert$	$\lvert\tau_7\rvert$	$\lvert\tau_8\rvert$
-2.5000	$1.8\cdot10^{-5}$	$2.7\ 10^{-4}$	$6.3\ 10^{-3}$	0.10000	9.78	158.72	3591.59	$5.3\cdot10^{4}$
-2.3737	$1.3\cdot10^{-4}$	0.0046	0.0046	0.1115	8.96	215.22	215.22	$7.5\cdot10^{3}$
-2.2474	$2.2\cdot10^{-5}$	0.0005	0.0082	0.1000	9.99	121.89	2020.03	$4.5\cdot10^{4}$
-2.1212	$1.5\cdot10^{-5}$	0.0002	0.0087	0.1009	9.90	114.41	3941.75	$6.3\cdot10^{4}$
-1.9949	$1.5\cdot10^{-5}$	0.0001	0.0094	0.1014	9.86	105.54	5988.74	$6.3\cdot10^{4}$
-1.8686	$1.7\cdot10^{-5}$	0.0001	0.0103	0.1017	9.82	96.85	8641.52	$5.7\cdot10^{4}$
-1.7424	$2.0\cdot10^{-5}$	$7.8\cdot10^{-5}$	0.0112	0.1020	9.79	88.62	$1.2\cdot10^{4}$	$4.8\cdot10^{4}$
-1.6161	$2.7\cdot10^{-5}$	$4.8\cdot10^{-5}$	0.0123	0.1024	9.76	80.88	$2.0\cdot10^{4}$	$3.6\cdot10^{4}$
-1.4898	$2.6\cdot10^{-5}$	$4.1\cdot10^{-5}$	0.0135	0.1028	9.72	73.64	$2.3\cdot10^{4}$	$3.8\cdot10^{4}$
-1.3636	$1.2\cdot10^{-5}$	$6.7\cdot10^{-5}$	0.0149	0.1031	9.69	66.88	$1.4\cdot10^{4}$	$7.8\cdot10^{4}$
-1.2373	$5.8\cdot10^{-6}$	0.0001	0.0165	0.1036	9.64	60.59	9606.66	$1.7\cdot10^{5}$
-1.1111	$2.1\cdot10^{-8}$	0.0001	0.0182	0.1041	9.60	54.78	9510.70	$4.6\cdot10^{7}$
-0.9848	$4.5\cdot10^{-6}$	0.0002	0.0202	0.1047	9.54	49.46	4538.69	$2.1\cdot10^{5}$
-0.8585	$1.4\cdot10^{-6}$	0.0003	0.0223	0.1053	9.48	44.72	3167.38	$6.7\cdot10^{5}$
-0.7323	$2.4\cdot10^{-6}$	0.0004	0.0245	0.1061	9.41	40.78	2144.10	$4.0\cdot10^{5}$
-0.6060	$3.2\cdot10^{-6}$	0.0007	0.0261	0.1071	9.33	38.30	1337.14	$3.1\cdot10^{5}$
-0.4797	$3.7\cdot10^{-6}$	0.0014	0.0247	0.1081	9.24	40.45	669.92	$2.6\cdot10^{5}$
-0.3535	$4.2\cdot10^{-6}$	0.0093	0.0093	0.1089	9.17	107.41	107.41	$2.3\cdot10^{5}$
-0.2272	$4.6\cdot10^{-6}$	0.0029	0.1256	0.1256	7.96	7.96	340.04	$2.1\cdot10^{5}$
-0.1010	$4.9\cdot10^{-6}$	0.0012	0.1183	0.5463	1.83	8.44	787.93	$2.0\cdot10^{5}$
0.0000	$5.1\cdot10^{-6}$	0.0009	0.1220	0.6731	1.48	8.19	1108.30	$1.9\cdot10^{5}$

Tabelle 2.7: Beträge der Eigenwerte der periodischen Transfermatrix für die Li_2 - Kette in Abhängigkeit von der Energie. Energien in a.u.

b. Die Lithium-Hydrid-Kette

Als zweites Modellsystem wird eine lineare Kette betrachtet, die in der Elementarzelle je ein Lithium- umd ein Wasserstoffatom im Abstand von d = 1.6899 Å (Bindungsabstand des LiH - Moleküls [1o2]) enthält. Das Endatom ist ein Li, die Translationslänge beträgt t = 3.3789 Å.
Als Basis wurde nicht die STO-3G Standard-Minimalbasis verwendet, weil diese aufgrund der zusätzlichen p-Funktionen am Li-Atom für dieses eine negative Ladung liefert, während in Wirklichkeit das Hydrid-Anion negativ ist. Daher wurde eine Minimalbasis mit 2 s-Funktionen am Li und einer am H-Atom verwendet [89] . Sie liefert mit 1.1o8 eine leicht negative Ladung am Wasserstoff.
(Das Modell ist nicht sehr realistisch: Zum einen wäre am H-Atom eine größere Basis, etwa aus 2 s-Funktionen, wünschenswert, um die negative Ladung des Hydrid-Anions besser zu reproduzieren, zum anderen wäre ein alternierender Bindungsabstand realistischer. Es mußte aber bei der Wahl des Modells darauf geachtet werden, daß beide Bänder monoton verlaufen.)

Tabelle 2.8 zeigt zunächst die Bandgrenzen der periodischen Kette. Bei diesem Modell wurde zunächst das ideale Kettenende betrachtet und später eine SCF-Prozedur durchgeführt, die auf die erste Randzelle beschränkt wurde, d.h. nur der erste Diagonal- und Nebendiagonalblock $\underline{\underline{A}}_1$, $\underline{\underline{B}}_1$ der Fockmatrix wurde jeweils neu berechnet. Ausgangspunkt war dabei das ideale Kettenende. Nach 1o Iterationszyklen wurde (auf Relaxierung der ersten Zelle beschränkt) Selbstkonsistenz erreicht. Tab. 2.9 zeigt die Fockmatrix-Blöcke der selbstkonsistent relaxierten 1. Zelle und jene der periodischen Kette.

Der Versuch, auch bei 2 in die SCF-Prozedur einbezogenen Randzellen Selbstkonsistenz zu erreichen, führte nicht zur Konvergenz. Allerdings war das Konvergenzverhalten schon erheblich besser, wenn als Ausgangspunkt

anstelle des idealen Kettenendes das in der 1. Zelle selbstkonsistent relaxierte verwendet wurde. Bei Verwendung eines hinreichend guten Startmodells könnte man also wahrscheinlich mehr als die erste Randzelle selbstkonsistent relaxieren lassen.

Für dieses System liegen also Ergebnisse für zwei Modelle des Kettenendes vor, nämlich das ideale und das in der 1. Zelle selbstkonsistent relaxierte.

	untere Bandkante	obere Bandkante
1. Band	-2.35oo431o	-2.3489335o
2. Band	-o.2816691o5	-o.2o6o7581

Tabelle 2.8: Bandgrenzen der LiH - Kette (Energie in a.u.)

$$\underline{\underline{A}}^{per} = \begin{pmatrix} -2.34665o & -o.61645o & -o.146oo7 \\ -o.61645o & -o.264o82 & -o.266281 \\ -o.146oo7 & -o.266281 & -o.134o87 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{A}}_{=1}^{SCF} = \begin{pmatrix} -2.37o18o & -o.62o6oo & -o.146775 \\ -o.62o6oo & -o.281463 & -o.2725o7 \\ -o.146775 & -o.2725o7 & -o.157752 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{B}}^{per} = \begin{pmatrix} -o.oooooo6 & -o.062346 & -o.ooo492 \\ -o.062346 & -o.o93825 & -o.o4578o \\ -o.ooo492 & -o.o4578o & -o.ooo868 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{B}}_{=1}^{SCF} = \begin{pmatrix} o.oooooo & -o.062568 & -o.ooo458 \\ -o.062591 & -o.o96935 & -o.o46826 \\ -o.ooo494 & -o.o45442 & -o.oo12oo \end{pmatrix}$$

Tabelle 2.9: Diagonal- und Nebendiagonalblöcke der Fockmatrix für die erste selbstkonsistent relaxierte Zelle des LiH - Kettenendes im Vergleich zu jenen der periodischen Kette

Tab. 2.1o zeigt Lage und LCAO-Koeffizienten der gebundenen Zustände. Beim idealen Kettenende spaltet kein gebundener Zustand ab. Beim SCF-relaxierten gibt es zwei gebundene Zustände, von denen - im Gegensatz zur Li_2-Kette, wo nur "Core-level-shifts" [1o4] auftraten - einer im Valenzbereich liegt. Dieser ist diffus auf die erste Zelle lokalisiert (annähernd gleich stark auf Li und H), während derjenige aus dem Core-Bereich scharf am randständigen Li-Atom positioniert ist.

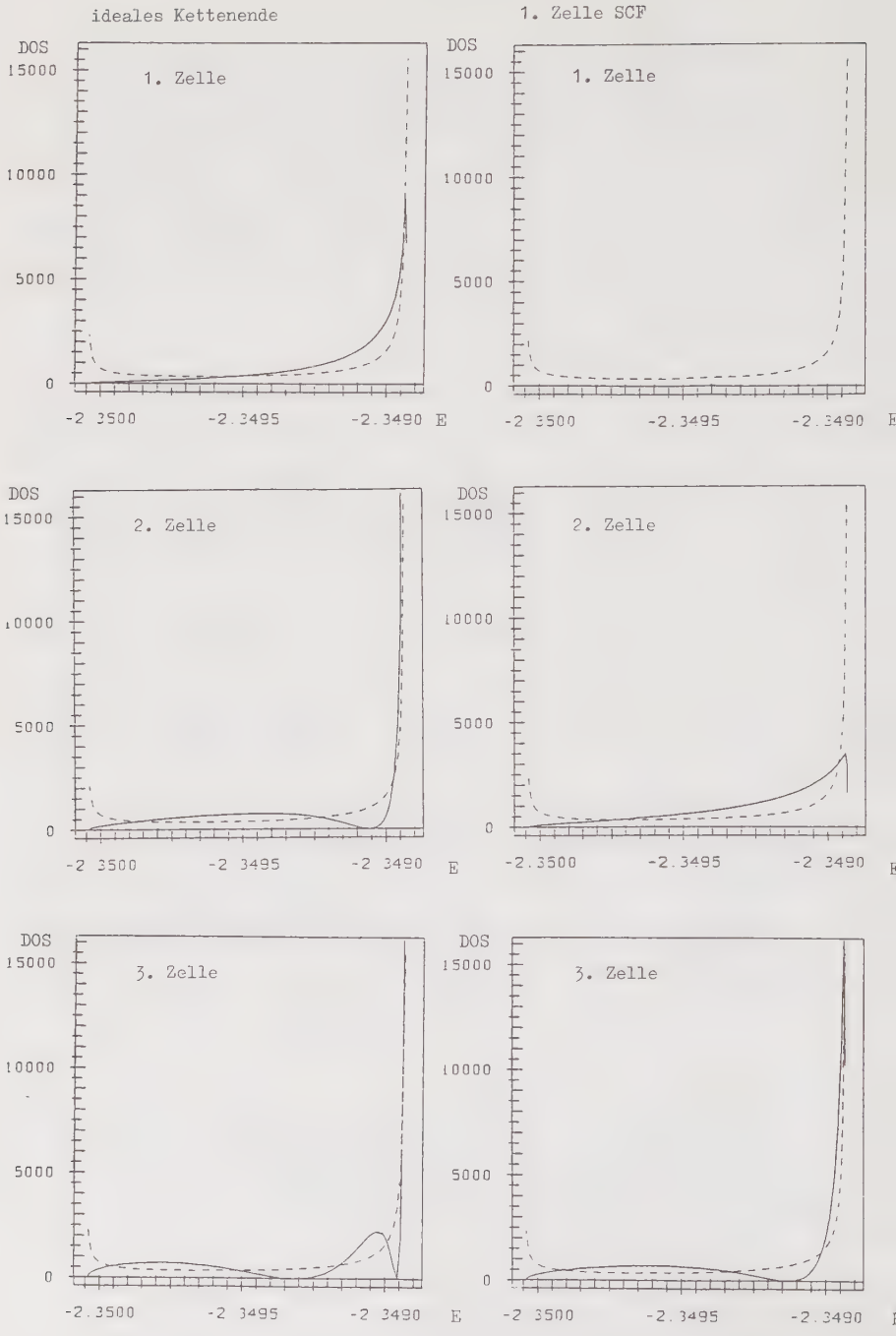
Tab. 2.11 beinhaltet die Populationsanalyse.

Abb. 8 zeigt für beide betrachteten Fälle die lokalen Zustandsdichten der ersten Zellen. Man erkennt beim Core-Band, daß diese auch für das ideale Kettenende bereits stark gestört sind (vgl. Hückel-Modell mit $\alpha_1 = .5$). Im relaxierten Fall fehlen Kontinuumsbeiträge auf der ersten Zelle völlig, was durch den gebundenen Zustand kompensiert wird. Aber auch hier sind die lokalen Zustandsdichten weiter innen liegender Zellen stark in Richtung auf die obere Bandkante verlagert, insbesondere in der dritten Zelle erkennt man dort ein scharfes Maximum. Bei weiter ausgedehnter Störung ist in diesem Bereich also die Abspaltung eines (oder mehrerer) weiteren (weiterer) Core-Zustände zu erwarten.

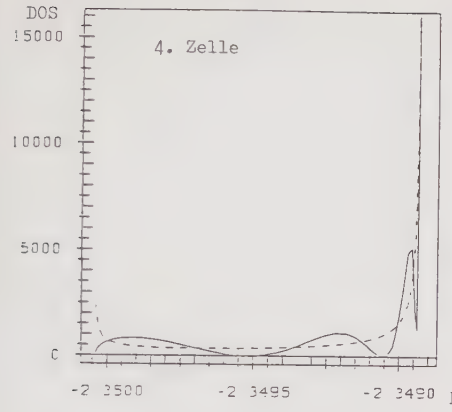
Im Valenzbereich ist das Verhalten ruhiger. Hier liegt für beide Fälle eine schwache Verschiebung von Zuständen in Richtung auf die untere Bandkante vor (vgl. Hückel-Modell mit $\alpha_1 = .25$). Im relaxierten Fall verschwindet die Zustandsdichte der ersten Zelle nicht völlig, was der diffuseren Lokalisierung dieses Zustandes entspricht.

Abb. 8: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichtekurven für die LiH - Kette

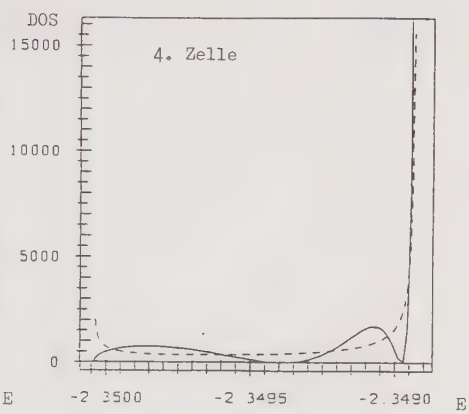
L i t h i u m h y d r i d LiH-Kette 1. Band (Core)

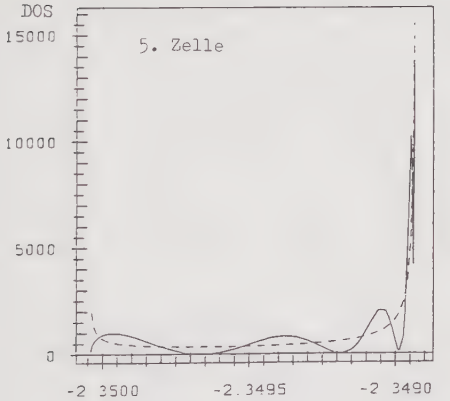


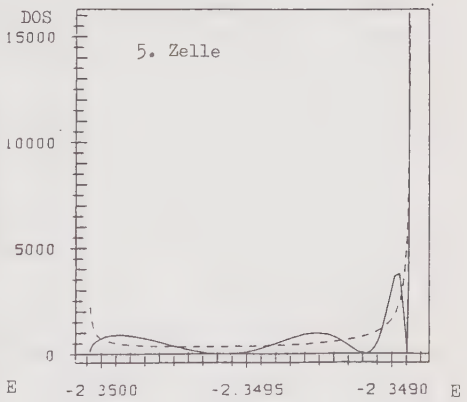
ideales Kettenende

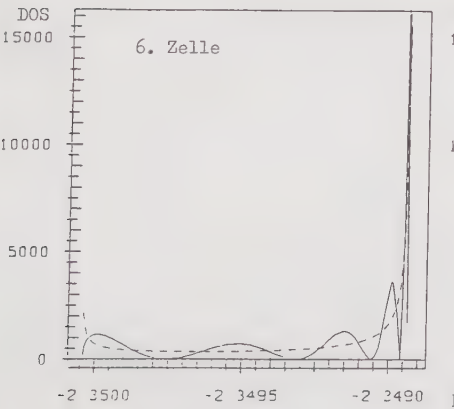


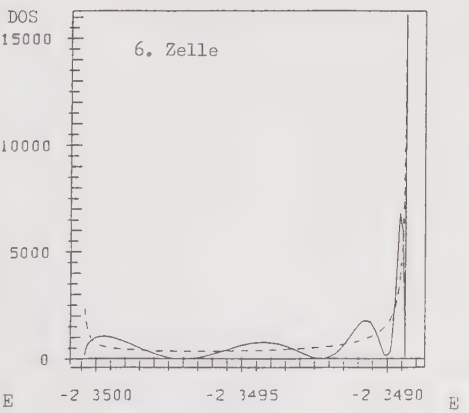
1. Zelle SCF





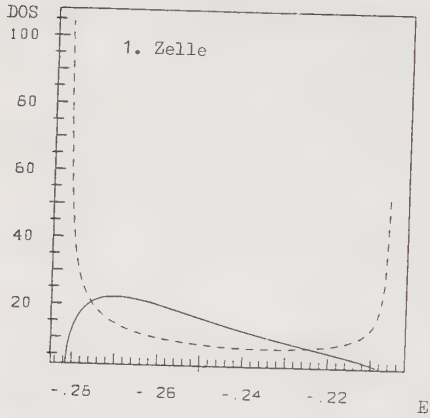




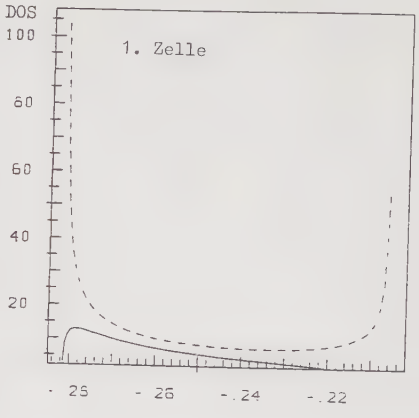


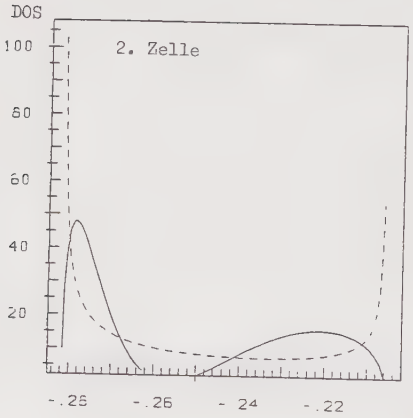
Lithiumhydrid LiH-Kette 2. Band (Valenzband)

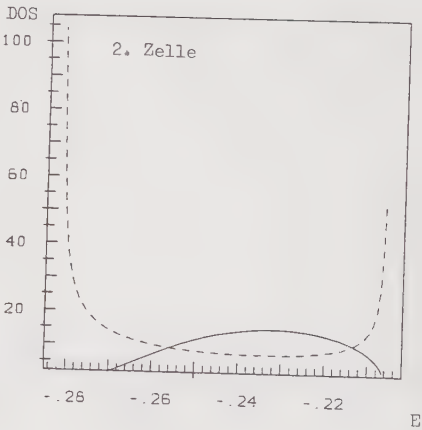
ideales Kettenende

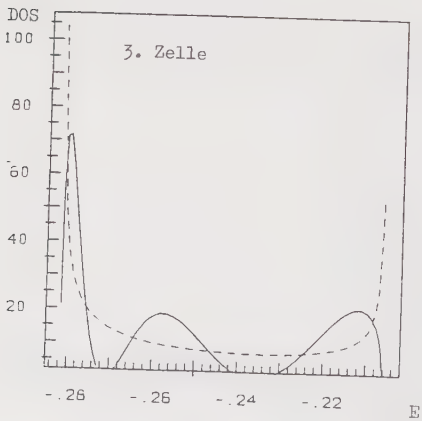


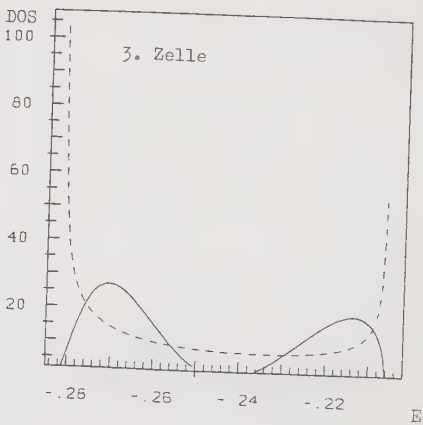
1. Zelle SCF



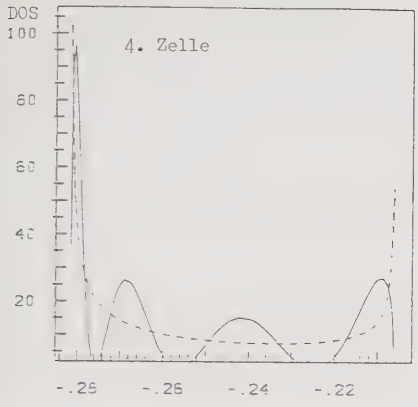




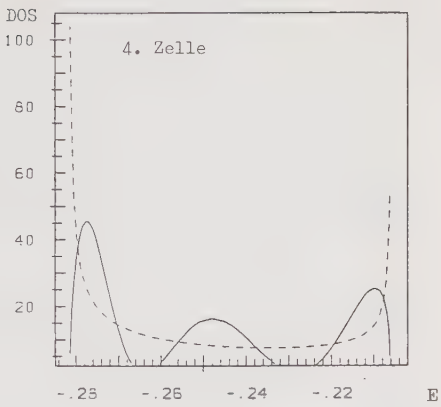


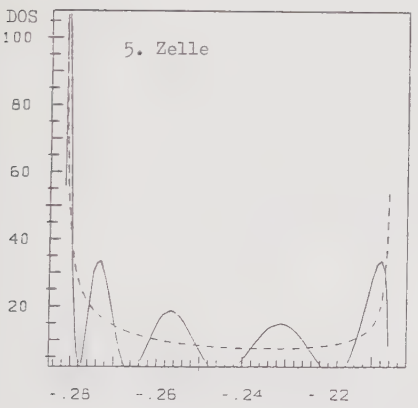


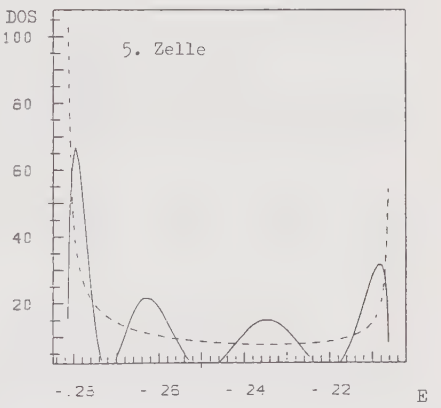
ideales Kettenende

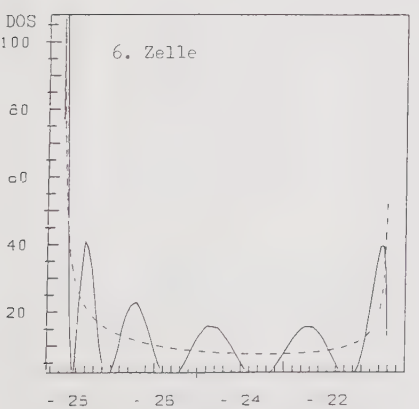


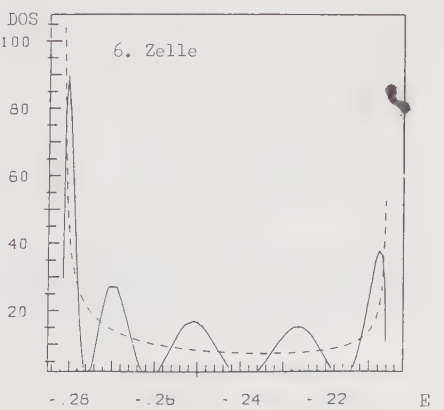
1. Zelle SCF











Zelle	1. Zelle			2. Zelle			3. Zelle		
Atom	Li 1		H 1	Li 2		H 2	Li 3		H 3
AO	1s	2s	1s	1s	2s	1s	1s	2s	1s
Energie	1 Zelle selbstkonsistent relaxiert								
-2.37258974	-0.991	-0.036	0.002	0.008	0.008	-0.001	-0.004	-0.003	0.001
-0.285o77o8	-0.152	0.432	0.468	-0.1o8	0.271	0.3o8	-0.059	0.146	0.17o

Tabelle 2.1o: LCAO - Koeffizienten der gebundenen Zustände für die LiH - Kette mit einer selbstkonsistent relaxierten Randzelle. Energien in a.u.

Zelle	1. Zelle			2. Zelle			3. Zelle		
Atom	Li 1		H 1	Li 2		H 2	Li 3		H 3
AO	1s	2s	1s	1s	2s	1s	1s	2s	1s
	ideales Kettenende								
1. Band	1.981	0.019	0.000	1.976	0.019	0.000	1.969	0.019	0.000
2. Band	0.01o	0.915	1.075	0.01o	0.883	1.1o7	0.01o	0.882	1.1o8
Gesamt-Pop.	1.991	0.934	1.075	1.986	0.9o2	1.1o7	1.979	0.9o1	1.1o8
	1 Zelle selbstkonsistent relaxiert								
1. Band	0.000	0.000	0.000	1.981	0.02o	0.000	1.981	0.02o	0.000
2. Band	0.004	0.329	0.495	0.006	0.579	0.836	0.009	0.789	1.025
1. geb.Zust.	1.982	0.019	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2. geb.Zust.	0.006	0.572	0.597	0.003	0.3o1	0.27o	0.001	0.092	0.083
Gesamt-Pop.	1.992	0.92o	1.092	1.991	0.9oo	1.1o6	1.991	0.9o1	1.1o8

Tabelle 2.11: Populationsanalyse für die beiden untersuchten Modelle des LiH - Kettenendes. Bänder und geb. Zustände sind nach aufsteigender Energie durchnumeriert

E	$\lvert\tau_1\rvert$	$\lvert\tau_2\rvert$	$\lvert\tau_3\rvert$	$\lvert\tau_4\rvert$	$\lvert\tau_5\rvert$	$\lvert\tau_6\rvert$
-2.5ooo	0.ooo3	0.oo29	0.3159	3.1653	34o.87	2773.48
-2.2474	0.oo35	0.oo35	0.3o71	3.2555	282.94	282.94
-1.9949	0.oo32	0.oo32	0.3o56	3.2716	3o3.55	3o3.55
-1.7424	0.oo37	0.oo37	0.3o1o	3.3218	264.76	264.76
-1.4898	0.oo44	0.oo44	0.2945	3.3954	224.29	224.29
-1.2373	0.oo53	0.oo53	0.2852	3.5o61	186.52	186.52
-o.9848	0.oo66	0.oo66	0.271o	3.6894	15o.5o	15o.5o
-o.7323	0.oo87	0.oo87	0.2465	4.oo57	113.7o	113.7o
-o.4797	0.o142	0.o142	0.1912	5.2281	69.93	69.93
-o.2272	0.oo3o	0.1o21	1.oooo	1.oooo	9.79	331.81
0.oooo	0.ooo1	0.2177	0.2177	4.5917	4.59	7448.o1

Tabelle 2.12: Beträge der Eigenwerte der period. Transfermatrix für die LiH - Kette in Abhängigkeit von der Energie (Energie in a.u.)

In Tab. 2.12 ist wiederum die Energieabhängigkeit der Beträge der Eigenwerte von $\underline{\underline{T}}$ aufgetragen. Wie man erkennt, sind bei diesem kleinen System die numerischen Probleme nicht so gravierend. Der für die wahrscheinliche Fehlerfortpflanzung bestimmende Faktor $|\tau_{max}|$ liegt im Core-Bereich bei 1oo, im Valenzband bei 1ooo; es ist also ab 5 gestörten Randzellen mit Instabilität zu rechnen. Tab. 2.13 zeigt Testrechnungen am idealen Kettenende mit n_p = 3 bis 7 formal gestörten Randzellen, aus denen hervorgeht, daß die Vorhersage aus der Abschätzung des wahrscheinlichen Fehlers korrekt ist.

Band	n_p	Li 1		H 1	Li 2		H 2	Fehler
		1s	2s	1s	1s	2s	1s	
1.	0	1.981	o.o19	o.ooo	1.976	o.o19	o.ooo	-
	3	1.951	o.o19	o.ooo	1.861	o.o18	o.ooo	(X)
	5	1.951	o.o18	o.ooo	1.861	o.o18	o.ooo	(X)
	7	1.159	o.o11	o.ooo	1.395	o.o14	o.ooo	X
2.	0	o.o1o	o.915	1.o75	o.o1o	o.883	1.1o7	-
	3	o.o1o	o.914	1.o75	o.o1o	o.882	1.1o6	(X)
	5	o.o1o	o.915	1.o73	o.o1o	o.879	1.1oo	(X)
	7	o.oo1	o.125	o.131	o.oo1	o.1o7	o.o99	X

Tabelle 2.13: Auswirkung numerischer Fehler auf Rechenergebnisse der LiH-Kette für 3,5 und 7 als gestört behandelte Randzellen (ideales Kettenende). Angegeben sind jeweils die berechneten Populationen; drastische Abweichungen treten erst für $n_p \gtrsim 5$ auf

c. Die Fluor-Wasserstoff-Kette

Das größte untersuchte System ist eine $(HF)_2$-Kette mit zwei HF-Einheiten pro Zelle in STO-3G Standard-Minimalbasis, also mit 12 Basisfunktionen und 10 besetzten Bändern. Das Endatom ist ein Fluor.

Es war erforderlich, zwei HF-Einheiten pro Zelle zu nehmen, da eine einfache HF-Kette nicht-monotone Bänder hat und daher deren kontinuierliches Spektrum nicht vollständig behandelt werden kann. Die Geometrie der verwendeten $(HF)_2$ - Kette, bei der alle Bänder monoton verlaufen, wurde von C.Liegener bereitgestellt und entspricht experimentellen Daten ([105] , Koordinaten in Å).

	x	y	z
F1	0.	0.	0.
H1	0.	.5100	.8833
F2	0.	1.2450	2.1564
H2	0.	.7350	3.0397

Translationlänge t = 4.3128 Å in z-Richtung

Tabelle 2.14 zeigt die Bandgrenzen dieses Systems.

	untere Bandkante	obere Bandkante
1. Band	-25.893268	-25.893249
2. Band	-25.89o716	-25.89o632
3. Band	-1.487959	-1.486633
4. Band	-1.461909	-1.436767
5. Band	-o.692431	-o.62o42o
6. Band	-o.617197	-o.544260
7. Band	-o.475764	-o.473653
8. Band	-o.469353	-o.467229
9. Band	-o.452300	-o.44o468
1o. Band	-o.437551	-o.416712

Tabelle 2.14: Bandgrenzen der $(HF)_2$ - Kette (Energie in a.u.)

Zelle	1. Zelle					
Atom	F 1					H 1
AO	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s
Energie	ideales Kettenende					
-25.89059058	-0.953	-0.021	-0.000	-0.001	-0.002	0.005
-0.45935527	-0.006	0.028	0.000	-0.884	0.440	-0.012

Tabelle 2.15: LCAO - Koeffizienten der gebundenen Zustände am idealen $(HF)_2$-Kettenende (Energien in a.u.)

Zelle	1. Zelle					
Atom	F 1					H 1
AO	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s
1. Band	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2. Band	0.161	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
3. Band	0.003	0.508	0.000	0.002	0.003	0.090
4. Band	0.007	1.326	0.000	0.004	0.004	0.067
5. Band	0.000	0.048	0.000	0.091	0.255	0.308
6. Band	0.000	0.042	0.000	0.135	0.419	0.271
7. Band	0.000	0.000	0.195	0.000	0.000	0.000
8. Band	0.000	0.000	1.739	0.000	0.000	0.000
9. Band	0.000	0.003	0.000	0.008	0.257	0.012
10. Band	0.000	0.003	0.000	0.053	0.238	0.011
1. geb.Zust.	1.826	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
2. geb.Zust.	0.000	0.002	0.000	1.564	0.384	0.000
Gesamt-Pop.	1.999	1.943	1.934	1.857	1.560	0.759

Zelle	1. Zelle (Forts.)					
Atom	F 2					H 2
AO	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s
1. Band	1.960	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000
2. Band	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3. Band	0.006	1.112	0.000	0.005	0.003	0.115
4. Band	0.004	0.746	0.000	0.002	0.004	0.040
5. Band	0.000	0.032	0.000	0.028	0.684	0.389
6. Band	0.000	0.060	0.000	0.554	0.118	0.207
7. Band	0.000	0.000	1.662	0.000	0.000	0.000
8. Band	0.000	0.000	0.338	0.000	0.000	0.000
9. Band	0.000	0.001	0.000	1.053	0.059	0.003
10. Band	0.000	0.006	0.000	0.133	0.640	0.019
1. geb.Zust.	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2. geb.Zust.	0.000	0.000	0.000	0.032	0.004	0.000
Geamt-Pop.	1.990	1.968	2.000	1.807	1.512	0.773

Tabelle 2.16: Populationsanalyse für das ideale $(HF)_2$ - Kettenende. Bänder und geb. Zustände nach aufsteigender Energie geordnet

Es wurde der Fall des idealen Kettenendes untersucht. Dabei treten bereits zwei gebundene Zustände auf (Tab. 2.15). Der eine liegt knapp oberhalb des zweiten (Core-)Bandes und ist scharf auf das randständige Fluor-Atom lokalisiert (Core-level-shift im 1s-Bereich). Der andere befindet sich im Valenzbereich zwischen dem 8. und 9. Band und ist im wesentlichen auf die p_y- und p_z-Funktion des randständigen Flouratoms verteilt. Tab. 2.16 zeigt wieder die Auffüllung der Populationen durch die einzelnen Bänder und durch die gebundenen Zustände.

Schließlich sind in Abb. 9 die lokalen Zustandsdichten der jeweils ersten vier Zellen für alle 10 Bänder dargestellt. Wie man an den symmetrischen Kurven erkennt, sind das 1. fast überhaupt nicht und das 3., 5. und 7. Band nur sehr wenig gestört. Beim 4. und 6. Band sind dagegen Zustände zur linken (unteren) Bandkante hin verschoben, was sich durch eine kleine Spitze erkennbar macht. Das 8. und 9. Band ist jeweils so stark gestört, daß fast ein gebundener Zustand aus der linken bzw. rechten Bandkante herausgewandert wäre. Beim 2. und 10. Band ist dies tatsächlich geschehen; man erkennt das Fehlen der gebundenen Zustände wieder daran, daß das Integral über die lokale Zustandsdichte (insbesondere in der 1. Zelle) kleiner als jenes über die formale Zustandsdichte ist. Bemerkenswert ist, daß der obere gebundene Zustand aus dem 10. (höchsten) Band stammt, obwohl er sich energetisch zwischen dem 8. und 9. Band befindet.

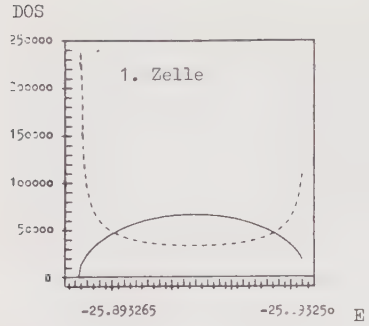
Zu diesem System wurde von M.Seel zum Zweck des Rechenzeitvergleichs eine Parallel-Rechnung mit seinem Green's-Funktion-Programm durchgeführt, bei der sich eine interessante Diskrepanz zeigte. Er fand im Core-Bereich zwei gebundene Zustände, während die Rechnung mit dem Transfermatrix-Programm nur einen lieferte. Dabei waren aber beide Rechnungen in sich konsistent. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen modellmäßigen Erzeugung des Kettenendes: Während die Transfermatrix-Methode direkt von den Roothaan-Glei-

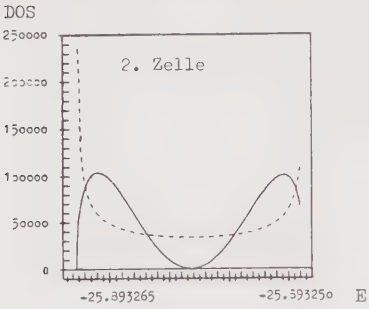
chungen einer halb-unendlichen Kette (mit einem Ende) ausgeht, nimmt die Green-Matrix-Methode eine periodische unendliche Kette zum Ausgangspunkt und erzeugt gleichzeitig zwei Kettenenden durch einen "Schnitt". Bei der $(HF)_2$ - Kette hat man dann als randständiges Atom einmal ein Fluor, am anderen Kettenende aber einen Wasserstoff, wodurch sich der Unterschied erklärt.

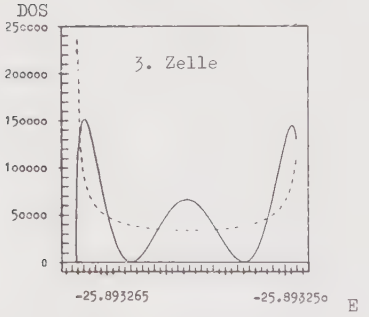
Die betragsmäßig größten Eigenwerte der periodischen Transfermatrix liegen für dieses System bei $1o^7$; man könnte also höchstens eine Randzelle relaxiert rechnen.

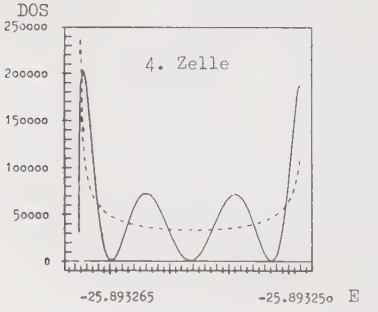
Abb. 9: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichtekurven für das $(HF)_2$ - Kettenende

1. Band

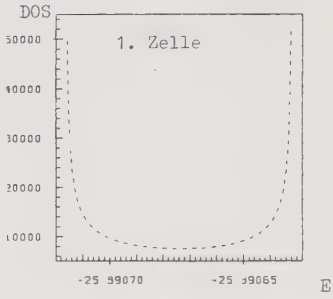

DOS
1. Zelle
-25.893265
E

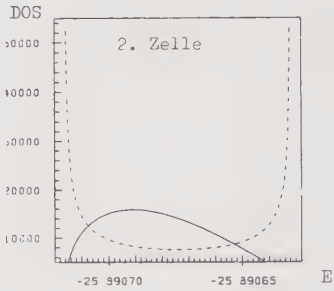

DOS
2. Zelle
-25.893265
E

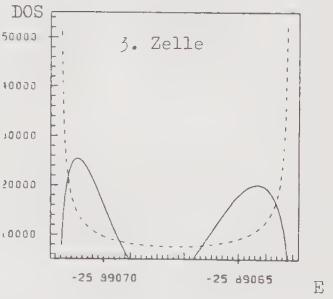

DOS
3. Zelle
-25.893265
E

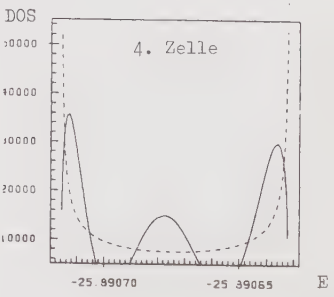

DOS
4. Zelle
-25.893265
E

2. Band

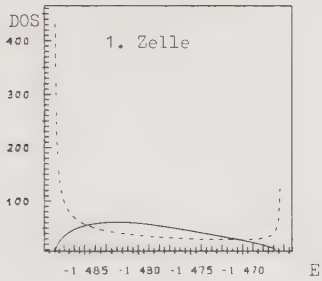

DOS
1. Zelle
E

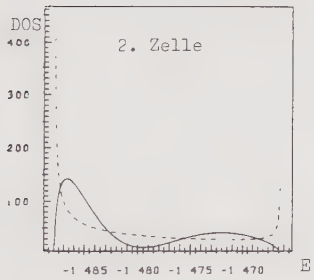

DOS
2. Zelle
E

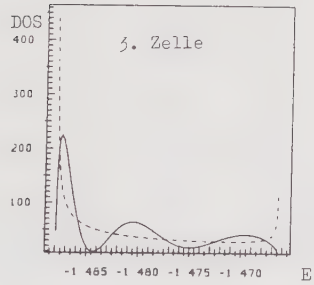

DOS
3. Zelle
E

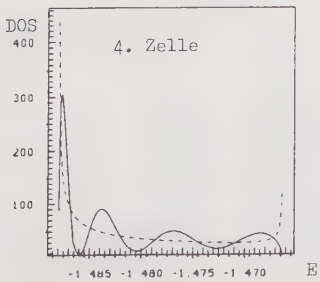

DOS
4. Zelle
E

3. Band

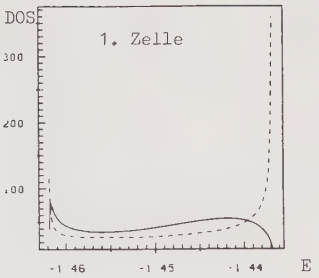

DOS
400
300
200
100
1. Zelle
-1 485 -1 480 -1 475 -1 470
E

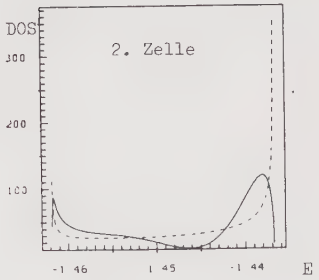

DOS
400
300
200
100
2. Zelle
-1 485 -1 480 -1 475 -1 470
E

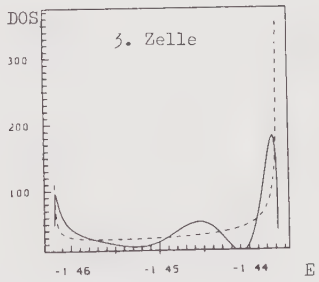

DOS
400
300
200
100
3. Zelle
-1 485 -1 480 -1 475 -1 470
E

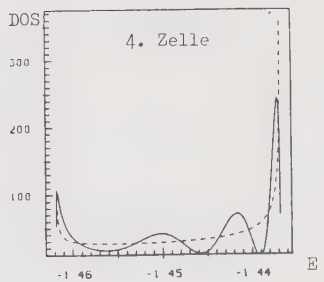

DOS
400
300
200
100
4. Zelle
-1 485 -1 480 -1 475 -1 470
E

4. Band

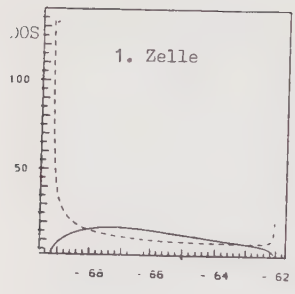

DOS
300
200
100
1. Zelle
-1 46
-1 45
-1 44
E

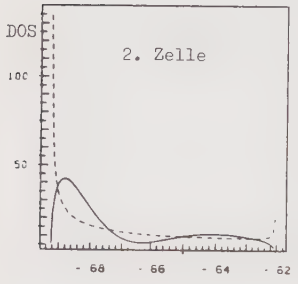

DOS
300
200
100
2. Zelle
-1 46
-1 45
-1 44
E

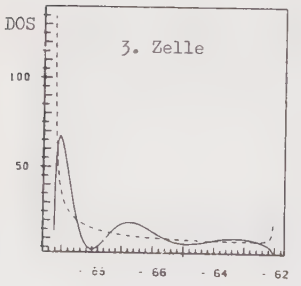

DOS
300
200
100
3. Zelle
-1 46
-1 45
-1 44
E

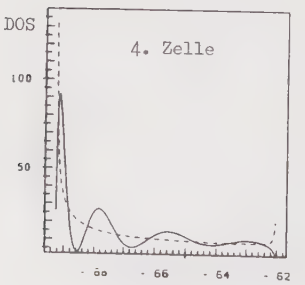

DOS
300
200
100
4. Zelle
-1 46
-1 45
-1 44
E

5. Band

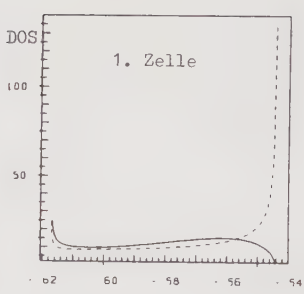


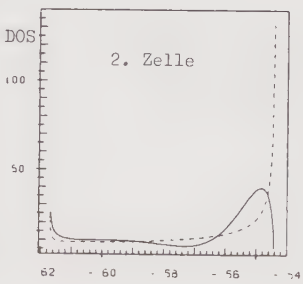


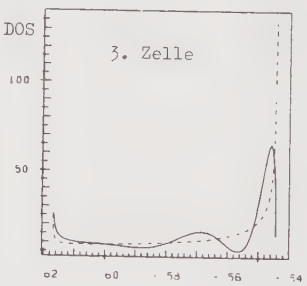


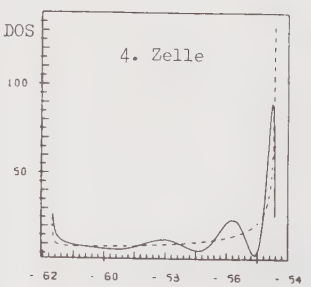


6. Band

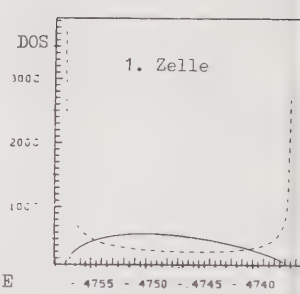


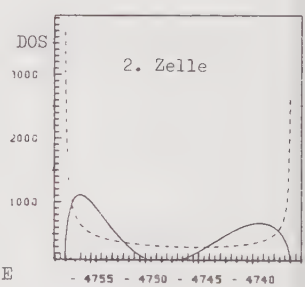


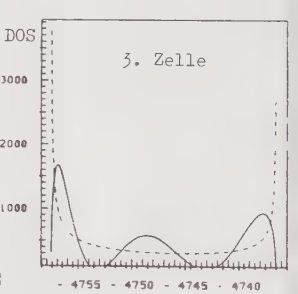


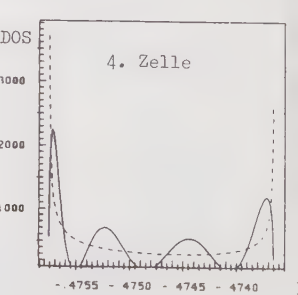


7. Band

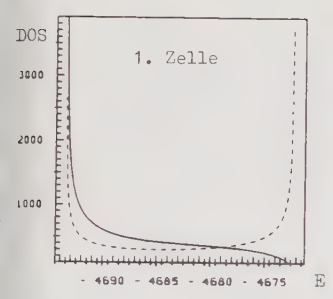


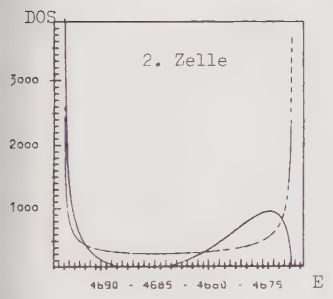


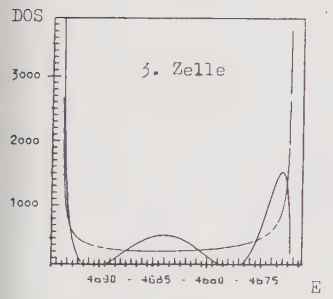


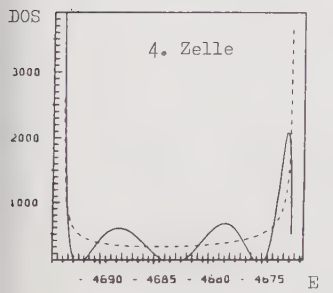


8. Band

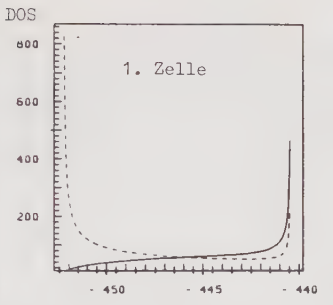


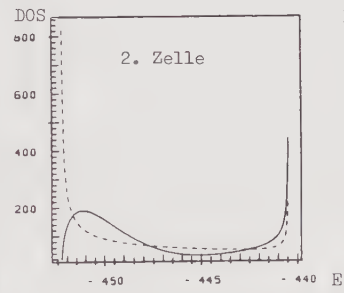


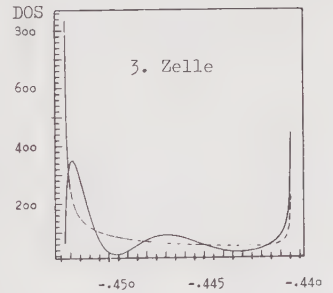


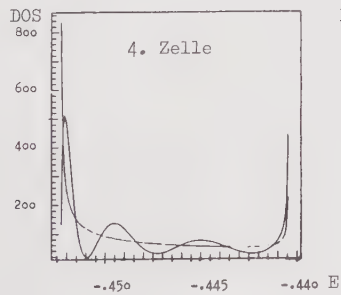


9. Band

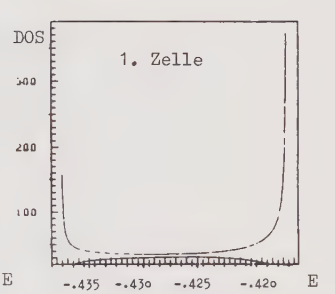


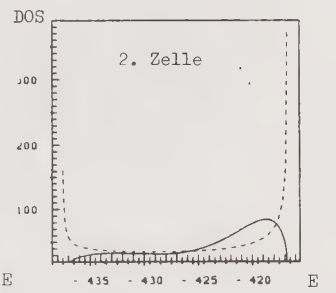


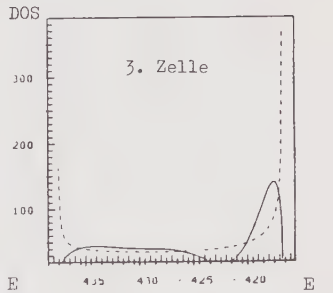


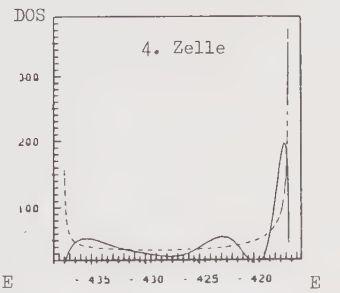


10. Band









d. Die Wasser-Kette

In der Näherung des idealen Kettenendes wurde eine Kette aus übereinandergestapelten H_2O - Molekülen in STO-3G Minimalbasis untersucht. Die Geometrie entsprach den experimentellen Daten (d_{O-H} = o.958 Å, $\sphericalangle$ = 1o4.45° [1o2]), die Translation erfolgte senkrecht zur von H-O-H aufgespannten Ebene um 5 Å. Jede Zelle enthält ein Wassermolekül, die Dimension der Zelle ist also 7 bei 5 besetzten Bändern.

Die Bandgrenzen dieses Systems sind in Tab. 2.17 angegeben. Es zeigt sich ein wenig aufregendes Bild des idealen Kettenendes. Weder spalten sich gebundene Zustände ab, noch zeigen sich dramatische Verschiebungen in den Zustandsdichten.

Tab. 2.18 zeigt die Auffüllung der Populationen, Abb. 1o stellt die lokalen Zustandsdichten der ersten Zellen für die 5 Bänder dar. Sie unterscheiden sich kaum von den Bildern, die vom unrelaxierten Hückelmodell bekannt sind ($\alpha_1 = 0$). Die unrelaxierte Oberfläche stellt für dieses System - abgesehen von der grundsätzlich anderen Form der Zustandsdichten bei Einführung einer Oberfläche - also offenbar keine sehr tiefgreifende Störung dar. Dies mag damit zusammenhängen, daß die "Schnittebene" parallel zur Molekülebene gewählt wurde.

Die betragsmäßig größten Eigenwerte der periodischen Transfermatrix liegen hier bei $1o^8$; man könnte folglich höchstens eine Randzelle relaxiert rechnen.

	untere Bandkante	obere Bandkante
1. Band	-2o.24635600	-2o.24634100
2. Band	-1.2716685o	-1.2716226o
3. Band	-o.62219861	-o.6199o185
4. Band	-o.45634603	-o.45546369
5. Band	-o.39445409	-o.39445401

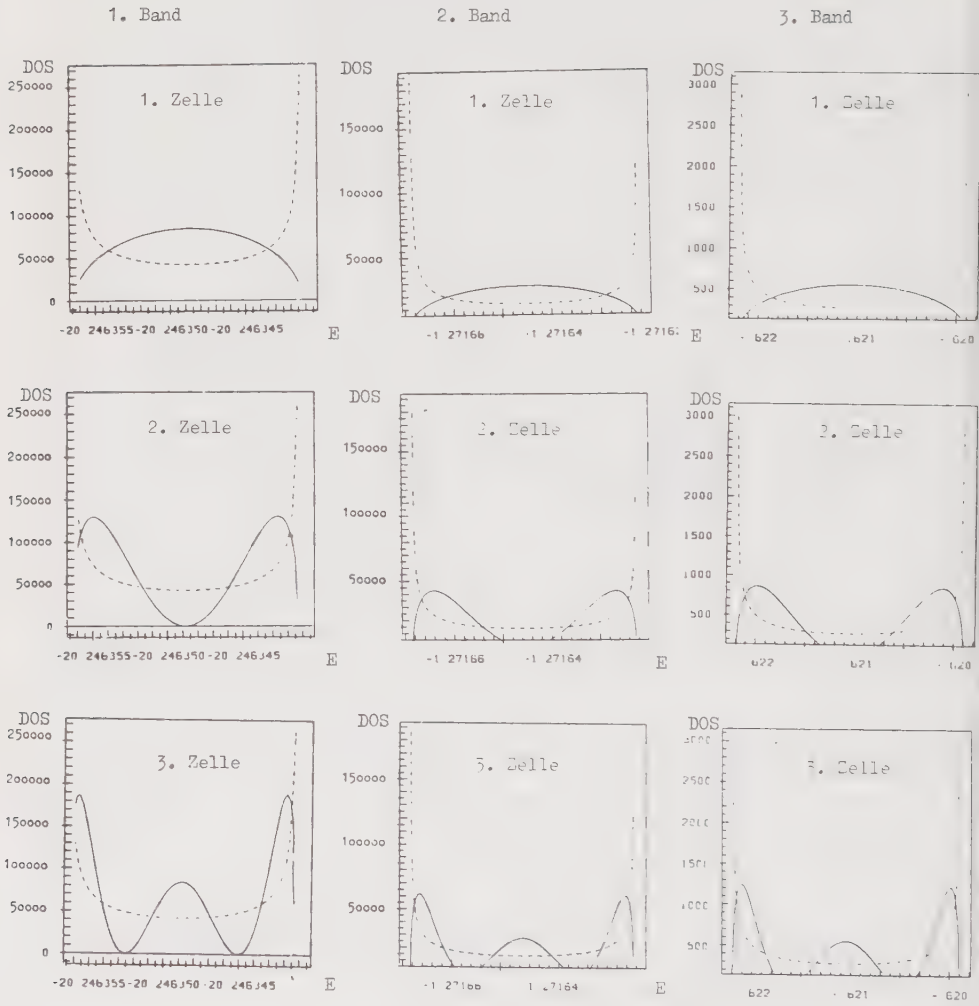
Tabelle 2.17: Bandgrenzen der H_2O - Kette (Energien in a.u.)

Atom	O					H 1	H 2
AO	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s	1s
1. Band	1.975	o.o14	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.oo1	o.oo1
2. Band	o.oo9	1.548	o.ooo	o.o54	o.ooo	o.193	o.193
3. Band	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo	1.o69	o.466	o.466
4. Band	o.oo2	o.269	o.ooo	1.411	o.ooo	o.16o	o.16o
5. Band	o.ooo	o.ooo	1.98o	o.ooo	o.ooo	o.ooo	o.ooo
Gesamt-Pop.	1.986	1.831	1.98o	1.465	1.o69	o.82o	o.82o

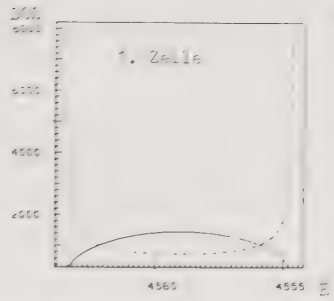
Tabelle 2.18: Populationsanalyse für das ideale H_2O - Kettenende

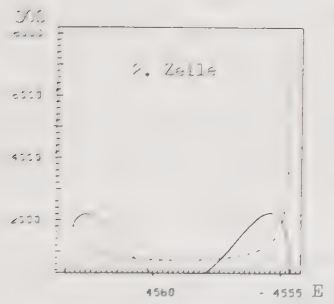
Abb. 1o: (nächste Seiten) Lokale Zustandsdichtekurven für das H_2O-Kettenende

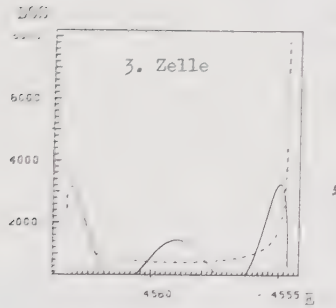
W a s s e r H_2O - Kette ideales Kettenende



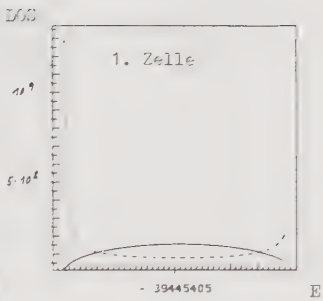
4. Band

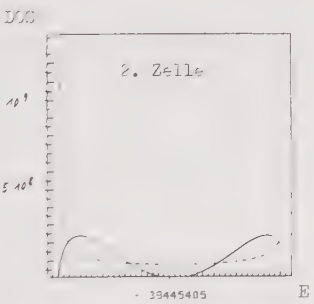

1. Zelle
4560
4555
E

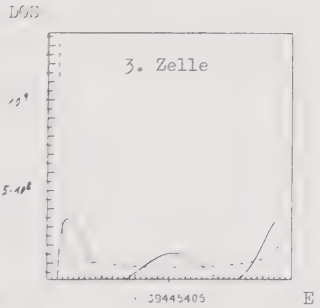

2. Zelle
4560
4555
E


3. Zelle
4560
4555
E

5. Band


1. Zelle
39445405
E


2. Zelle
39445405
E


3. Zelle
39445405
E

e. Die Beryllium-Kette mit adsorbiertem Sauerstoff

Als Modell für ein adsorbiertes Fremdatom am Kettenende wurde eine metallische (äquidistante) Kette von Be - Atomen gewählt, an die ein Sauerstoffatom adsorbiert wurde. Als Bindungslänge für die Kette wurde der experimentelle Abstand von 2.4 Å verwendet [1o2] .

Da Vergleiche mit von M. Seel durchgeführten Clusterrechnungen ergaben, daß das CO-Programm gegen einen anderen Zustand konvergierte als das Clusterprogramm, wurden Dichtematrizen aus Clusterrechnungen als Start-Matrizen für weitere Kettenrechnungen verwendet, so daß sich Übereinstimmung ergab. Das zur Beschreibung des Adsorbats gerechnete BeO - Molekül konvergierte mit dem Gauß 74 - Molekülprogramm [89] nicht, konnte aber von M. Seel mithilfe seines Clusterprogramms [9o] zur Konvergenz gebracht werden (vgl. auch [1o6, 1o7]).

Tab. 2.19 zeigt zunächst links die Energieniveaus im BeO - Molekül und deren Lokalisierung auf die AO's. Das höchste Niveau beschreibt die Bindung. Der rechte Teil der Tabelle stellt die analogen Niveaus für die Be - Kette mit adsorbiertem Sauerstoff dar. Anstelle der beiden hauptsächlich vom Be-Atom beigesteuerten Niveaus hat man jetzt die beiden Bänder, während die vier Niveaus des Sauerstoffs zu ebensovielen gebundenen Zuständen führen, die aber teilweise erheblich energetisch verschoben sind. In Tab. 2.2o ist die Verteilung der gebundenen Zustände auf die AO's gezeigt. Die beiden tiefsten Zustände, die dem 1s- bzw. 2s-Niveau des Sauerstoffs entsprechen, sind scharf am Sauerstoff lokalisiert. Die beiden oberen Zustände bewirken die Bindung des O-Atoms an die Be-Kette: Der tiefer gelegene hat Komponenten in den $2p_x$-Orbitalen des Sauerstoffs und des 1. Be-Atoms, der höchste Zustand stellt eine Mischung aus den 2s-Orbitalen und den in Richtung der

BeO - Molekül		Adsorbiertes O an Be-Kettenende	
-2o.198629	(O 1s)	1. geb.Zust.	-2o.198642
-4.546978	(Be 1s)	1. Band	-4.599533 ... -4.59861o
-1.o8162	(O 2s)	2. geb.Zust.	-1.o81343
-o.311275	(O $2p_x$)	2. Band	-o.526o89 ... -o.343569
-o.311275	(O $2p_y$)	3. geb.Zust.	-o.313646
-o.29o412	(O $2p_z$, Be 2s)	4. geb.Zust.	-o.193653

Tabelle 2.19: Vergleich der Energiezustände zwischen BeO-Molekül und an eine Be-Kette adsorbiertem Sauerstoffatom. Bei den BeO-Molekülzuständen ist die dominierende Lokalisierung auf die AO's angegeben. Die 2 Beryllium-Niveaus werden zu Bändern, den 4 Sauerstoff-Niveaus entsprechen 4 gebundene Zustände. Energien in a.u.

Zelle	1. Zelle					2. Zelle				
Atom	O					Be				
AO	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Energie (a.u.)										
-2o.198642	-o.995	-o.o23	-o.ooo	-o.ooo	-o.oo3	-o.oo4	o.oo3	-o.ooo	-o.ooo	-o.oo5
-1.o81343	o.254	-o.968	-o.ooo	-o.ooo	-o.o29	o.o51	-o.112	-o.ooo	-o.ooo	o.o59
-o.313646	o.ooo	-o.ooo	o.9o5	-o.o79	o.ooo	-o.ooo	o.ooo	o.316	-o.o28	-o.ooo
-o.193653	-o.o59	o.341	o.ooo	o.ooo	-o.637	o.1o6	-o.424	o.ooo	o.ooo	o.336

Tabelle 2.2o: LCAO - Koeffizienten der geb. Zustände, die von einem an ein Beryllium-Kettenende adsorbierten Sauerstoff-Atom herrühren

Bindungsachse gelegenen $2p_z$-Orbitalen der beiden Randatome dar.

Das kontinuierliche Spektrum konnte für dieses System nicht behandelt werden, da eines der Bänder der Be-Kette nicht monoton verläuft. Jedoch soll anhand von Rechenergebnissen kurz angedeutet werden, welche Probleme hier einer geradlinigen Erweiterung des bisher angewendeten Formalismus entgegenstehen. Im Falle monotoner und nicht-überlappender Bänder hat die periodische Transfermatrix $\underline{\underline{T}}$ im Band genau ein Paar Eigenwerte vom Betrag 1, deren Phasenwinkel φ den zum berechneten Lösungsvektor gehörigen Wellenvektor k und insbesondere zu einem Energieintervall ΔE die zugehörige Differenz Δk liefert. Zur Berechnung von Dichtematrix und Population muß über die Quantenzahl k integriert werden, wozu die Kenntnis der Differenz $\Delta k(E, \Delta E)$ erforderlich ist. In diesem Fall ist das kein Problem, es gibt für einen Energiewert nur einen Lösungsvektor $\underline{c}_i$ (charakterisiert durch den transformierten Startvektor $\underline{y}_{p+1}$) und eine Differenz Δk, der Beitrag zur Dichtematrix ist eindeutig

$$\Delta \underline{\underline{P}}_{i,i} = \underline{c}_i \, \underline{c}_i^{+} \, \Delta k$$

Der oszillierende Teil des transformierten Startvektors hat 2 nichtverschwindende Koeffizienten, die sich bei Anwendung von $\underline{\underline{T}}$ mit cos φ bzw. sin φ multiplizieren

$$\underline{y}_{p+1} = \begin{pmatrix} * \\ \vdots \\ * \\ a \\ b \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

(Die mit * bezeichneten Koeffizienten fallen exponentiell ab.)

Anders ist die Situation im Falle einer Entartung. Nehmen wir an, einem Energiepunkt E_o entsprechen zwei Paare von Eigenwerten mit Betrag 1 und damit zwei Phasenwinkel φ_1, φ_2. Folgerichtig erhält man für einen solchen Punkt auch zwei linear unabhängige Lösungsvektoren $\underline{y}_{p+1}^{(1)}$ und $\underline{y}_{p+1}^{(2)}$. Diese haben jetzt, entsprechend den vier Eigenwerten vom Betrag 1, vier oszillierende

Koeffizienten, etwa

$$\underline{Y}_{p+1} = \begin{pmatrix} * \\ \vdots \\ * \\ \hline x_1 \\ a_1 \\ b_1 \\ y_1 \\ \hline 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \underline{Y}_{p+1} = \begin{pmatrix} * \\ \vdots \\ * \\ \hline x_2 \\ a_2 \\ b_2 \\ y_2 \\ \hline 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

wobei sich bei Anwendung von $\underline{\underline{T}}$ a_1, a_2 bzw. b_1, b_2 mit $\sin \varphi_1$ bzw. $\cos \varphi_1$ multiplizieren, x_1, x_2 bzw. y_1, y_2 dagegen mit $\sin \varphi_2$ bzw. $\cos \varphi_2$. Nun sind i.a. die Differenzen $\Delta \varphi_1(E, E + \Delta E)$ und $\Delta \varphi_2(E, E + \Delta E)$ verschieden. Um die beiden obigen Lösungsvektoren sinnvoll auswerten zu können, müßte es möglich sein, sie derart linear zu kombinieren, daß sich einer der beiden resultierenden Vektoren $\underset{\sim}{\underline{Y}}^{(1)}_{p+1}$ nur noch mit $\sin \varphi_1$ bzw. $\cos \varphi_1$ transformiert und der andere $\underset{\sim}{\underline{Y}}^{(2)}_{p+1}$ nur noch analog mit φ_2. Die so entstandenen Vektoren hätten also die Gestalt

$$\underset{\sim}{\underline{Y}}^{(1)}_{p+1} = \begin{pmatrix} * \\ \vdots \\ * \\ \hline 0 \\ a \\ b \\ 0 \\ \hline 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \underset{\sim}{\underline{Y}}^{(2)}_{p+1} = \begin{pmatrix} * \\ \vdots \\ * \\ \hline x \\ 0 \\ 0 \\ y \\ \hline 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

Nun könnte man jedem das passende $\Delta \varphi_1$ bzw. $\Delta \varphi_2$ aus der Dispersion zuordnen, und etwa für die Integration zur Bildung der Dichtematrix schreiben

$$(\underline{c}^{(\nu)}_{p+1} = \underline{\underline{Q}} \; \underset{\sim}{\underline{Y}}^{(\nu)}_{p+1} \quad , \quad \nu = 1,2)$$

$$\Delta \underline{\underline{P}}_{i,i} = \underline{c}^{(1)}_i \, \underline{c}^{(1)+}_i \Delta \varphi_1 + \underline{c}^{(2)}_i \, \underline{c}^{(2)+}_i \Delta \varphi_2$$

Voraussetzung für die beschriebene "Entkopplung" der beiden Wellenvektoren k_1 und k_2 (die φ_1 und φ_2 entsprechen) ist nun offensichtlich, daß für die beiden berechneten Lösungsvektoren gilt

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} \qquad \text{und} \qquad \frac{x_1}{y_1} = \frac{x_2}{y_2} \; ,$$

denn nur dann kann man die beiden so linear kombinieren, daß einmal der mit k_1 und einmal der mit k_2 oszillierende Anteil verschwindet.

Nach den vorliegenden Ergebnissen scheint diese Entkopplung aber nicht möglich zu sein. Tab. 2.21 zeigt berechnete transformierte Lösungsvektoren aus dem selbst-überlappenden Teil des Be-Bandes, aus denen dies hervorgeht. Zusätzlich sind entsprechende Lösungsvektoren einer Testrechnung an einer mit $-NH_2$ abgesättigten CH_2-Kette angegeben; bei der angegebenen Energie überlappen 3 Bänder [1o8] , auch hier ist eine Entkopplung nicht möglich. Man erhält für den Fall, daß die inverse Dispersion $k(E) = \varphi(E)$ mehrdeutig wird (was nicht-monotonen oder überlappenden Bändern entspricht) also zwar eine der Zahl der k-Werte entsprechende Zahl von Lösungsvektoren, aber die eindeutige Zuordnung zwischen Quantenzahl k und Lösungsvektor geht verloren. Genau diese benötigt man aber, um die zur Auswertung des kontinuierlichen Spektrums erforderlichen Integrationen über die Brillouinzone durchführen zu können (Abb. 11)

Aus diesem Grunde scheint es so, daß der Formalismus der "direkten Rekursion" für die Behandlung des kontinuierlichen Spektrums nicht ohne weiteres auf den Fall komplizierterer Bandstrukturen übertragbar ist.

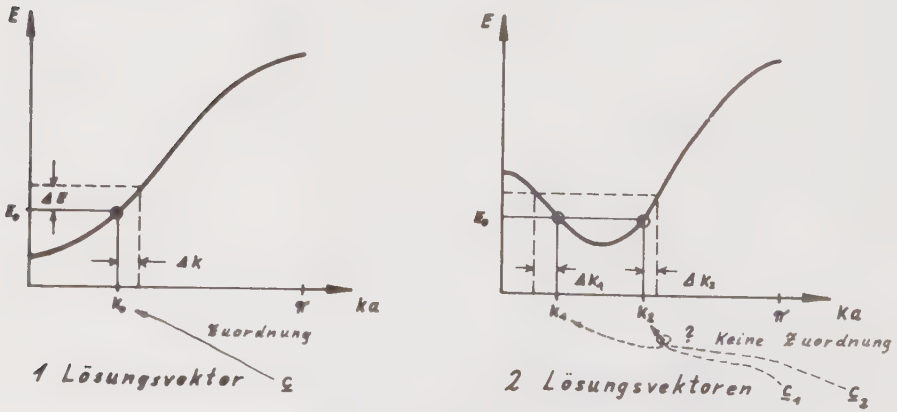


Abb. 11: Zur Entkopplung der Lösungsvektoren bei mehrdeutiger inverser Dispersion

Be - Kette

(nicht monotones Band)
E = -4.602455 a.u.

$$\underline{Y}_1^{(1)} = \begin{pmatrix} * \\ * \\ * \\ \hline 0.85 \\ -0.51 \\ 0.03 \\ 0.00 \\ \hline 0.00 \\ 0.00 \\ 0.00 \end{pmatrix} \qquad \underline{Y}_1^{(2)} = \begin{pmatrix} * \\ * \\ * \\ \hline 0.85 \\ -0.51 \\ 0.00 \\ 0.02 \\ \hline 0.00 \\ 0.00 \\ 0.00 \end{pmatrix}$$

$(CH_2\text{-}CH_2)$ - Kette mit randständigem $CH_2\text{-}NH_2$

(3 überlappende Bänder) E = -0.489763 a.u.

$$\underline{Y}_1^{(1)} = \begin{pmatrix} 0.001 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.000 \\ -0.007 \\ 0.001 \\ -0.004 \\ 0.010 \\ -0.026 \\ 0.006 \\ -0.000 \\ \hline 0.000 \\ -0.821 \\ -0.555 \\ -0.131 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ \hline 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{pmatrix} \qquad \underline{Y}_1^{(2)} = \begin{pmatrix} 0.002 \\ -0.000 \\ -0.000 \\ 0.004 \\ 0.023 \\ -0.002 \\ -0.000 \\ -0.027 \\ 0.049 \\ 0.046 \\ 0.000 \\ \hline -0.000 \\ -0.044 \\ 0.760 \\ 0.000 \\ 0.644 \\ 0.000 \\ \hline 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{pmatrix} \qquad \underline{Y}_1^{(3)} = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ -0.000 \\ -0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.000 \\ -0.000 \\ 0.000 \\ -0.000 \\ -0.280 \\ \hline 0.883 \\ -0.000 \\ -0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.375 \\ \hline 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{pmatrix}$$

Tabelle 2.21: Oszillierende Komponenten der transformierten Startvektoren im Bereich nicht-monotoner bzw. überlappender Bänder am Beispiel der Be- und der Polyäthylen-Kette. Die beiden Lösungsvektoren der Be-Kette und die ersten beiden der PE-Kette lassen sich nicht entkoppeln; der 3. Lösungsvektor der PE-Kette ist von den beiden ersten entkoppelt. Bei den Lösungsvektoren der PE-Kette sind auch die abklingenden Terme explizit angegeben, um zu zeigen, daß die oszillierenden Anteile dominieren.

3. Vergleich zwischen Transfermatrix und Green-Matrix

Um die Leistungsfähigkeit der beiden zur Beschreibung von End- oder Oberflächenzuständen vorhandenen Methoden zur vergleichen, wurden von M. Seel mit einem von ihm entwickelten Green-Matrix-Programm Vergleichsrechnungen zur Li_2- und zur $(HF)_2$-Kette angestellt.
Die Rechenergebnisse waren weitgehend identisch , was einen wechselseitigen Test auf die Korrektheit der Programme darstellte.
In einem Punkt gab es Abweichungen, die durch das unterschiedliche Modell des Kettenendes bedingt sind: Durch die bei der Green-Matrix-Methode verwendete simultane Erzeugung zweier Kettenenden treten hier entsprechend mehr gebundene Zustände auf (wie am Beispiel der $(HF)_2$-Kette beschrieben). Ist die Elementarzelle symmetrisch, so sind sie zweifach entartet, werden dagegen durch das "Aufschneiden" der Kette zwei unterschiedliche Enden erzeugt, so erhält man die gebundenen Zustände beider Kettenenden. Dahingegen wird bei der Transfermatrix-Methode ein Kettenende isoliert betrachtet.

Als entscheidendes Argument zugunsten der Transfermatrix-Methode wird die stark verringerte erforderliche Rechenzeit genannt [63] , was von zwei Faktoren herrühren soll:

Zum einen entfällt natürlich die Berechnung der ungestörten Greenmatrix $\underline{\underline{G}}_0$. Um diese in Abhängigkeit von der Energie zu berechnen, ist für jeden Energiepunkt eine Integration zur Auswertung der Spektraldarstellung erforderlich.

Zum zweiten ist die Dimension der zu manipulierenden Matrizen bei der Transfermatrix-Methode kleiner. Breitet sich die Störung vom Kettenende beginnend um p Zellen aus, so sind Green-Matrizen der Dimension $(2p+1)\,n$ erforderlich. Die Transfermatrizen haben dagegen konstant die doppelte Dimension der Elementarzelle ($2n$, wo n = Zahl der Basisfunktionen pro Zelle).

Lee und Joannopulos sprechen von einem Faktor 11, um den sich die Rechenzeit gegenüber der Green-Matrix verringert [77] . Dies mag - auch abhängig vom gewählten Modell - für gewisse günstige Fälle zutreffen. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen an den beschriebenen Systemen kann diese Aussage für die ab-initio-TM-Methode nicht bestätigt werden. Wie man an den in Tab. 2.22 gezeigten Rechenzeiten erkennt, erfordert eine vollständige TM-Rechnung kaum weniger Zeit als die Berechnung der Green-Matrix. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, daß bei der vollständigen TM-Rechnung bereits die differenzierte Populationsanalyse sowie Iterationen zur exakten Bestimmung der Lage gebundener Zustände enthalten sind, während die jeweils sehr wenig zeitaufwendige Berechnung von Δ DOS mithilfe der von Callaway [109] angegebenen Formel nur die gesamte Änderung der lokalen Zustandsdichten über alle Zellen liefert. Für eine detaillierte Populationsanalyse wären weitere Rechnungen erforderlich. Andererseits muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Rechenzeiten für eine vollständige TM-Rechnung bei Kenntnis der Lage der gebundenen Zustände in der Regel bei weitem übertroffen werden von der vorherigen Suche nach diesen Zuständen. Typische Rechenzeiten sind angegeben. Wo die Funktion $\det \underline{\underline{M}}_1(E)$ viele lokale Minima hat und damit jedesmal den Iterationsmechanismus des Programms auslöst, dauern entsprechende Suchläufe etwa zehnmal so lange. Rechnet man dies hinzu, so ist die Transfermatrix bei den untersuchten Systemen, was die Rechenzeit anbelangt, sogar im Nachteil gegenüber der Green-Matrix.

Dies ist auch nicht verwunderlich, wenn man die erforderlichen Rechenoperationen untersucht. Um die Green-Matrix in Abhängigkeit von der Energie zu berechnen, ist zwar für jeden Energiepunkt eine Integration nötig; ferner muß wegen der auftretenden Pole komplex gerechnet werden (mit $E^+ = E + i\varepsilon$) (vgl. [98])

$$\underline{\underline{G}}_{ij}(E^+) = \int \frac{\underline{c}_i(E') \, \underline{c}_j^{+}(E')}{E^+ - E'} \, dk(E')$$

wo $\underline{\underline{G}}_{ij}$ Blöcke der Greenmatrix, $\underline{c}_i$, $\underline{c}_j$ Lösungs-Teilvektoren des ungestörten Systems (periodische Kette) sind. Hat man die Blöcke der ungestörten Green-Matrix $\underline{\underline{G}}_o$ einmal berechnet, so sind nach der Dyson-Gleichung zur Berechnung der gestörten Green-Matrix $\underline{\underline{G}}$ nur noch wenige Matrixmultiplikationen und eine Invertierung erforderlich

$$\underline{\underline{G}} = (\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{G}}_o \underline{\underline{V}})^{-1} \underline{\underline{G}}_o$$

wo $\underline{\underline{V}}$ die Störmatrix ist, welche das Kettenende modelliert; die Blockdimension entspricht der Anzahl der als gestört angenommenen Zellen. Zur Berechnung der Gesamtänderung der Zustandsdichte ist jetzt nur noch die (komplexe) Determinante von $\underline{\underline{G}}$ zu berechnen [109]; für eine Populationsanalyse müßte nochmals über Im $\underline{\underline{G}}$ integriert werden.

Bei der Transfermatrix-Methode ist dagegen für jeden Energiepunkt (sowohl innerhalb als auch außerhalb der Bänder) allein zur Berechnung der Randbedingungsmatrix eine Diagonalisierung von $\underline{\underline{T}}$, etliche Matrixmultiplikationen und eine Invertierung erforderlich

$$(M_1, M_2) = (\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}}) \; (\underline{\underline{T}}_p \; \ldots \; \underline{\underline{T}}_2)^{-1} \; \underline{\underline{Q}}$$

jede dabei verwendete Transfermatrix hat ihrerseits eine Invertierung zu ihrer Bildung benötigt. Für alle Punkte, an denen es einen Lösungsvektor gibt (insbesondere also alle Punkte im Bandbereich), wird eine zweite Diagonalisierung von $\underline{\underline{M}}_1$ erforderlich. Es sind also für jeden Energiepunkt erheblich mehr Operationen erforderlich als zur Berechnung der Greenmatrix.
Wird die Zahl p der als gestört modellierten Zellen, also die Störungsausbreitung, größer, so bedeutet das im Green-Matrix-Formalismus eine Vergrößerung der Blockdimension von $\underline{\underline{V}}$ und damit von $\underline{\underline{G}}$, welches (2px2p)-Matrizen sind.
Im Transfermatrix-Formalismus bleibt die Blockdimension von $\underline{\underline{T}}$ dagegen konstant bei zwei, statt dessen erhöht sich die Zahl der Matrixmultiplikationen. Für hinreichend großes p würde die Transfermatrix-Methode also relativ immer schneller, weil die Rechenzeit für einzelne Matrixoperationen (etwa Matrix-

multiplikationen oder Invertierungen) mindestens mit dem Quadrat der Dimension wächst, also hier mit p^2, während sich eine erhöhte Zahl von Matrixmultiplikationen bei konstanter Dimension der Matrizen nur linear in p bemerkbar macht.

Diese - theoretisch richtige - Überlegung wird aber durchkreuzt von der Tatsache, daß die Fehlerfortpflanzung bei wiederholten Matrixmultiplikationen schon bei zu kleinen Werten für p zum numerischen Zusammenbruch der Transfermatrix-Rechnung führt, als daß sich der genannte Effekt zugunsten dieser Methode auswirken könnte. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß es Modellsysteme gibt, bei denen die "Spreizung" der Eigenwerte der Transfermatrix so günstig ist, daß sehr viele Matrixmultiplikationen hintereinander korrekt durchgeführt werden können; dann wäre es tatsächlich möglich, daß Rechnungen mit der Transfermatrix relativ schneller verlaufen. Nun hat sich bei den hier untersuchten Systemen gezeigt, daß der für die Bestimmung der gebundenen Zustände zu untersuchende Verlauf der Funktion $\det \underline{\underline{M}}_1(E)$ mit zunehmendem p immer "wilder" wird, so daß die Suche nach gebundenen Zuständen wiederum den Zeitgewinn zerstören könnte.

Abschließend seien die Vor- und Nachteile beider Methoden zusammengefaßt: Als Nachteile der Transfermatrix-Methode fallen besonders ins Gewicht:

1. Die exponentielle Fehlerfortpflanzung bei wiederholter Matrixmultiplikation schränkt - zumindest bei den untersuchten Systemen - die Zahl als gestört modellierbarer Randzellen so stark ein, daß demgegenüber Fragen von Rechenzeit und Speicherplatz in den Hintergrund treten.
2. Die Beschränkung auf den Fall monotoner, nicht überlappender Bänder bei der Untersuchung des kontinuierlichen Spektrums macht eine vollständige Behandlung der meisten realistischen Systeme, die eine kompliziertere Bandstruktur haben, unmöglich. Dieses Problem ließe sich überwinden, wenn man anstelle der direkten Rekursionsmethode die indirekte verwendete, bei der mit Hilfe der Transfermatrix die Greenmatrix rekursiv berechnet wird [78,56].

Dabei würden aber die numerischen Probleme - die im Prinzip die gleichen sind wie bei der direkten Rekursion - durch noch mehr sukzessive Matrixmultiplikationen weiter erhöht, so daß eine numerisch stabile Berechnung der Greenmatrix nur für noch weniger gestörte Randzellen zu erwarten ist. Aufgrund der daraus resultierenden geringen Blockdimension hätte dieses Vorgehen wahrscheinlich keine Vorzüge gegenüber der ab-initio-resolventen-Methode, die ihrerseits den Vorteil besitzt, keine exponentielle Fehlerfortpflanzung zu beinhalten.

Auch eine Verwendung der invertierungs-freien TM-Methode [72] würde weder eine Verringerung der Rechenzeit noch eine Verbesserung der numerischen Eigenschaften mit sich bringen; bei dieser Methode wird im wesentlichen lediglich eine Invertierung durch die simultane Diagonalisierung zweier Matrizen ersetzt.

3. Die Suche nach gebundenen Zuständen wird stark erschwert durch das nicht eindeutige Vorzeichen der Funktion $\det \underline{\underline{M}}_1(E)$, so daß übliche Verfahren zur Nullstellenbestimmung, welche den Vorzeichenwechsel als Kriterium benutzen, versagen. Hinzu kommt die starke Schwankung in der Größenordnung dieser Funktion.

Dem steht der Vorteil gegenüber, daß für jeden Eigenwert die LCAO-Koeffizienten explizit berechnet werden, so daß etwa die Lokalisierung gebundener Zustände sofort evident ist.

Demgegenüber hat die Green-Matrix-Methode, so weit die mir zugänglichen Erfahrungen reichen, keine konstruktionsbedingten Mängel. Sie ist numerisch stabiler, weil nur wenige und jeweils verschiedene Operationen hintereinander ausgeführt werden, was einer Fehleraufschaukelung entgegenwirkt. Des weiteren ist sie a priori für beliebige Bandstrukturen einsetzbar. Was die Rechenzeit anbelangt, schneidet sie nach den hier gemachten Erfahrungen eher besser ab als die Transfermatrix-Methode (Gesamtrechenzeit bei der Li_2-Kette 137 sec, bei der HF-Kette 907 sec gegenüber 340 sec (Li) bzw. 1357 sec (HF) bei Verwendung der Transfermatrix).

1. Li_2 - Kettenende (3 Bänder, Dimension der Zelle = 4)

a. Bandstrukturrechnung (CO)	16 sec
b. TM Suche nach gebundenen Zuständen (über Intervall mit 1ooo Energiepunkten, Zahl gestörter Randzellen n_p=2)	234 sec
Vollständige TM-Rechnungen (Punktspektrum und Kontinuum bei bekannter Lage der geb. Zustände, 1oo Punkte/Band)	
- ideales Kettenende (1 geb. Zustand)	59 sec
- zwei Randzellen relaxiert (5 geb. Zustände)	1o6 sec
Gesamtrechenzeit Transfermatrix für n_p = 2	34o sec
c. Berechnung der Green-Matrizen (4oo Energiepunkte)	12o sec
Berechnung von Δ DOS (geb. Zustände)	17 sec
Gesamtrechenzeit Greenmatrix	137 sec

1. $(HF)_2$ - Kettenende (1o Bänder, Dimension der Zelle = 12)

a. Bandstrukturrechnung (CO)	88 sec
b. TM Suche nach gebundenen Zuständen (11 Intervalle á 4o Punkte = 44o Punkte)	494 sec
Vollständige TM-Rechnung (ideales Kettenende, Lage der geb. Zustände bekannt, 5o Energiepunkte pro Band)	863 sec
Gesamtrechenzeit Transfermatrix	1357 sec
c. Berechnung der Green-Matrizen (25o Energiepunkte)	872 sec
Berechnung von Δ DOS (geb. Zustände)	35 sec
Gesamtrechenzeit Green-Matrix	9o7 sec

Tab. 2.22: Rechenzeitvergleich zwischen Transfer- und Green-Matrix

Z U S A M M E N F A S S U N G

Ziel dieser Arbeit war es, die direkte Rekursions- (Transfermatrix-) Methode zur Berechnung von Endzuständen linearer Ketten auf ab-initio-Niveau anzuwenden und ihre Leistungsfähigkeit im Vergleich zur Green-Matrix-Methode zu untersuchen.

Der Formalismus wurde, wie im ersten Hauptabschnitt beschrieben, an die Erfordernisse einer Programmentwicklung angepaßt und auf den Fall einer nicht-orthonormalen Basis erweitert.

Es wurde ein entsprechendes Programm entwickelt und getestet. Dabei wurden etliche Probleme offenkundig, die teilweise eine Modifikation des Formalismus zu ihrer Behebung erforderten (Standardisierung der Eigenvektormatrix, Projektion der Lösungsvektoren auf ihren nicht-divergenten Anteil, Berücksichtigung der Fälle, in denen die Transfermatrix nicht diagonalisierbar ist), teilweise aber auch durch die Natur der Transfermatrix-Methode bedingt sind und daher nicht beseitigt werden konnten (Fehlerfortpflanzung im gestörten Randbereich, Entkopplung der Lösungsvektoren im Falle überlappender oder nicht-monotoner Bänder). Diese rechentechnischen Probleme werden im zweiten Hauptabschnitt analysiert und, wo möglich, Maßnahmen zu ihrer Behebung diskutiert.

Im dritten Hauptabschnitt werden numerische Ergebnisse für Kettenenden in Hückelnäherung sowie ab-initio-Rechnungen von Li-, LiH-, HF-, H_2O- und Be-Kettenenden vorgestellt.

Abschließend wird festgestellt, daß der Formalismus auf ab-initio-Niveau anwendbar ist - wenn auch nur unter Einschränkungen - , sich dabei aber insgesamt in seiner Leistungsfähigkeit als gegenüber der Green-Matrix unterlegen erweist.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1 Del Re, G., Ladik, J., Biczó, G., Phys. Rev 155, 997 (1967).
2 Ladik, J., Phys. Rev. B17, 1663 (1978).
3 Ladik, J., in "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals", herausg. von J.M. André und J. Ladik, Plenum Press, New York 1975, S. 23.
4 Hori, J., "Spectral Properties of disordered Chains and Lattices", Pergamon Press, Oxford 1968.
5 Ziman, J.M., "Models of Disorder", Cambridge Univ. Press, Cambridge 1979.
6 Ladik, J., "Quantum Theory of Polymers as Solids", Plenum Press, New York (im Druck).
7 Elliot, R.J., Krumhansl, J.A., Leath, P.L., Rew. Mod. Phys. 46, 465 (1974).
8 Pantelides, S.T., Rev. Mod. Phys. 5o, 797 (1978).
9 Artmann, K., Z. Physik 131, 244 (1952).
1o Heine, V., Surface Sci. 2, 1 (1964).
11 Koutecký, J., Phys. Rev. 1o8, 13 (1957).
12 Tomásek, M., Biczó, G., Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 44, 357 (1978).
13 Davison, S.G., Grindlay, J., Surface Sci. 11, 99 (1968).
14 Koutecký, J., Tomásek, M., Phys. Rev. 12o, 1212 (196o).
15 Boudreaux, D.S., Surface Sci. 28, 344 (1971).
16 Appelbaum, J.A., Hamann, D.R., Phys. Rev. B6, 2166 (1972).
17 Koutecký, J., Surface Sci. 1, 28o (1964).
18 Koutecký, J., Tomásek, M., Surface Sci. 3, 333 (1965).
19 Biczó, G., Kertész, M., Suhai, S., Z. Chem. 15, 2o3 (1975).
2o Morton-Blake, D.A., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 56, 93 (198o).
21 Ladik, J., Seel, M., Phys. Rev. B13, 5338 (1976).
22 Seel, M., Chem. Phys. 43, 1o3 (1979).
23 Seel, M., Ladik, J., Chem. Phys. 45, 349 (198o).
24 Seel, M., Bagus, P.S., Phys. Rev. B28, 2o23 (1983).
25 Koster, G.F., Slater, J.C., Phys. Rev. 95, 1167 (1954).
26 Seel, M., Dissertation, Erlangen 1978.
27 Seel, M., Habilitationsschrift, Erlangen 1984.
28 Kalkstein, D., Soven, P., Surface Sci. 26, 85 (1971).
29 Haydock, R., Heine, V., Kelly, M.J., J. Phys. C5, 2845 (1972).
3o Joannopulos, J.S., Mele, E.J., Solid State Comm. 2o, 729 (1976).
31 Dy, K.S., Wu, S.Y., Spratlin, T., Phys. Rev. B2o, 4237 (1979).

32 Clogston, A.M., Phys. Rev. 125, 439 (1962).

33 Kertész, M., Biczó, G., in "Proceedings of the Int. Conf. on Computation in Chemical Research and Education", Ljubljana 1973.

34 Levine, J.D., Freeman, S., Phys. Rev. B2, 3272 (197o).

35 Haydock, R., Kelly, M.J., Surface Sci 38, 139 (1973).

36 Foo, E., Thorpe, M.F., Weaire, D., Surface Sci. 57, 323 (1976).

37 Foo, E., Wang, H.S., Phys. Rev. B1o, 4819 (1974).

38 Anishchik, V., Falicov, L.M., Yndurain, F., Surface Sci. 57, 375 (1976).

39 Pollmann, J., Pantelides, S.T., Phys. Rev. B18, 5524 (1978).

4o Baraff, G.A., Schlüter, M., Phys. Rev. Lett. 41, 892 (1978).

41 Baraff, G.A., Schlüter, M., Phys. Rev. B19, 4965 (1979).

42 Bernholc, J., Lipari, N.O., Pantelides, S.T., Phys. Rev. B21, 3545 (198o).

43 Benett, A.J., Falicov, L.M., Phys. Rev. 151, 512 (1966).

44 Newns, D.M., Phys. Rev. 178, 1123 (1969).

45 Einstein, T.L., Phys. Rev. B12, 1262 (1975).

46 Maran-Lopez, J.L., Kerker, G., Bennemann, K.H., Surface Sci. 57, 54o (1976).

47 Seel, M., Phys. Rev. B28, 778 (1983).

48 Seel, M., Int. J. Quant. Chem. 26, 753 (1984).

49 Seel, M., Del Re, G., Ladik, J., J. Comp. Chem. 3, 451 (1982).

5o Gadzdy, B., Day, R.S., Seel, M., Chem. Phys. Lett. 88, 22o (1982).

51 Del Re, G., Ladik, J., Chem. Phys. 49, 321 (198o).

52 Brillouin, L., "Wave Propagation in Periodic Structures", McGraw-Hill, New York 1946

53 Matsuda, H., Okada, K., Takase, T., Yamamoto, T., J. Chem. Phys. 41, 1527 (1964).

54 Ortega-Campos, J., Romero-Medina, I., Lopez-Rojas, E., Torres-Hernández, L., McIntosh, H., Int. J. Quant. Chem. Sympos. 5, 2o1 (1971)

55 McIntosh, H.V., Hehenberger, M., Reyes-Sanchez, R., Int. J. Quant. Chem. 1o, 191 (1976).

56 McIntosh, H.V., Hehenberger, M., Reyes-Sanchez, R., Int. J. Quant. Chem. 11, 189 (1977).

57 Schmidt, H., Phys. Rev. 1o5, 425 (1957).

58 Biczó, G., Preprint TCG 1-77, Budapest 1977.

59 Biczó, G., Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vienna 1977.

6o Biczó, G., Poster EMP.P.11.B in Proc. of the 9th Intern.Vac. Congr. & 5th Int. Conf. Solid Surfaces, Madrid 1983.

61 Biczó, G., Studia biophysica 93, 241 (1983).
62 Biczó, G., Can. J. Chem. 63, 1992 (1985).
63 Biczó, G., Poster We 5 and We 27 in Nederl. Tijds. voor Vacuumt. 1978.
64 Biczó, G., Lukovits, I., Int. J. Quant. Chem 16, 31 (1979).
65 Biczó, G., Proc. 4th Int. Conf. Solid Surfaces & 3rd Europ. Conf. Surf. Sci., Cannes 1980.
66 Biczó, G., Lukovits, I., Int. J. Quant. Chem. Quant. Biol. Sympos. 8, 347 (1981).
67 Biczó, G., in "Recent Developments in Condensed Matter Physics", herausgeg. von J.T. Devrese et al., New York 1981.
68 Biczó, G., Lecture, 11. Arbeitstagung über Probl. der Q.C. in der DDR, Kühlungsborn 1982.
69 Biczó, G., Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung. 18, 17 (1983).
70 Biczó, G., Polymer Theory Abstracts, July 1984, p. 16.
71 Biczó, G., Preprint TCG 6-81, Budapest 1981.
72 Biczó, G., Fromm, O., Koutecký, J., Lee, A., Chem. Phys. 98, 51 (1985).
73 Biczó, G., Zh. fiz. chim. 57, 1144 (1983).
74 Biczó, G., Preprint TCG 4-80, Budapest 1980.
75 Biczó, G., Koutecký, J., Lee, A., Polymer Theory Abstracts, March 1984, p. 16.
76 Cottey, A.A., J. Phys. C5, 2583 (1972).
77 Lee, D.A., Joannopulos, J.D., Phys. Rev. B23, 4988 (1981).
78 Lee, D.A., Joannopulos, J.D., Phys. Rev. B23, 4897 (1981).
79 Lee, D.A., Joannopulos, J.D., Phys. Rev. B24, 6899 (1981).
80 Fromm, O., Dissertation, Berlin 1979.
81 Da Gama, A.A.S., Calif. Inst. Technol. Preprint 1984.
82 Koiller, B., Brandi, H.S., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 60, 11 (1981).
83 Mele, E.J., Joannopulos, J.D., Phys. Rev. B17, 1816 (1978).
84 McRae, E.G., Surface Sci. 11, 479 (1968).
85 McRae, E.G., Surface Sci. 11, 492 (1968).
86 Jepsen, D.W., Phys. Rev. B22, 5701 (1980).
87 Ladik, J., "Quantenchemie", Enke-Verlag, Stuttgart 1973.
88 Pilar, F.L., "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, New York 1968.
89 Gauss-74 Molekülprogramm, QCPE-Version.
90 Kunz, A.B., Euwema, R.N., Collins, T.C., unpublished (developed in the Batelle Memorial Institute, Dayton, Ohio).

91 Arnold, V., "Gewöhnliche Differentialgleichungen", Springer-Verlag, Berlin 1980, S. 165.

92 Herstein, I.N., "Algebra", Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 377.

93 Smith, B.T., Boyle, J.M., Garbow, B.S., Ikebe, Y., Klema, V.C., Moler, C.B., "Matrix Eigensystem Routines - Eispack Guide" in: Lecture Notes in Computer Science 6, Springer-Verlag, Berlin 1974.

94 Zurmühl, R., "Matrizen", Springer Verlag, Berlin 1950.

95 Control Data, FORTRAN Version 5 Reference Manual, 1979.

96 André, J.M., in "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals", herausg. von J.M. André und J. Ladik, Plenum Press, New York 1975, S. 1.

97 Hoffmann, T.A., Kónya, A., J. Chem. Phys. 16, 1172 (1948).

98 Economou, E.N., "Green's Functions in Quantum Physics", Springer-Verlag, Berlin 1979.

99 Kventsel, G.F., Kruglyak, Y.A., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 12, 1 (1968).

100 Brasher, J.D., Dy, K.S., Phys. Rev. B22, 4868 (1980).

101 Lennard-Jones, J.E., Proc. Roy. Soc. A158, 280 (1937).

102 The Chemical Society, "Tables of Interatomic Distances", London 1958 - Supplement 1956 - 1959, London 1965.

103 Karpfen, A., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 50, 49 (1978).

104 Seel, M., Ladik, J., Phys. Rev. B32 (1985).

105 Johnson, M.W., Sandor, E., Arzi, E., Acta Cryst. B31, 1998 (1975).

106 Huo, W.M., Freed, K.F., Klemperer, W., J. Chem. Phys. 46, 3556 (1966).

107 Schaefer III, H.F., J. Chem. Phys. 55, 176 (1971).

108 Karpfen, A., Petkov, J., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 53, 65 (1979).

109 Callaway, J., "Quantum Theory of the Solid State", Academic Press, New York 1974.

L e b e n s l a u f

	Michael Gies
Geburtstag	16. Mai 1954
Geburtsort	Oberhausen
Eltern	Dr. Hasso M. Gies
	Christa-Maria Gies, geb. Kappenstein
Schulbildung	Volksschule Korb 1961-63, Bleidenstadt 1963-65
	Guttemberg-Gymnasium Wiesbaden 1965-66
	Fr.-v.-Stein-Gymnasium Leverkusen 1966-7o
	Adam-Kraft-Gymnasium Schwabach 197o-73
Abitur	1973
Bundeswehr	April 1974 - Juli 1975
Studium	Pharmazie WS 73 und WS 75 - SS 76 Univ. Erlangen
	Mathematik und Physik WS 76 - WS 81 Univ. Erlangen
Zulassungsarbeit	"Relativistische Strahlungsleistung zirkular
	bewegter Punktladungen" bei Prof. Dr. H. Ruder
Staatsexamen	Frühjahr 1982 in Erlangen (Mathematik und Physik)
Juli 1982 -	Wissenschaftl. Mitarbeiter am Institut für
Februar 1986	Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
	(Prof. Dr. J. Ladik)

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990